



HAL
open science

Interprétation des données disponibles sur un bassin versant viticole. Conséquences pour le transfert de contaminants

A. Delaval

► **To cite this version:**

A. Delaval. Interprétation des données disponibles sur un bassin versant viticole. Conséquences pour le transfert de contaminants. irstea. 2017, pp.96. hal-02606641

HAL Id: hal-02606641

<https://hal.inrae.fr/hal-02606641>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Stage
3^{ème} année d'Ecole d'Ingénieurs
2016 / 2017

Interprétation des données disponibles sur un bassin versant viticole. Conséquences pour le transfert de contaminants



Etudiant : Adrien DELAVAL

Encadrants entreprise :
Nadia CARLUER Ingénieur chercheur
Marina COQUERY Directrice de recherches



Département :
Eau et Environnement

Remerciements

Je tenais à remercier **l'ensemble du personnel d'Irstea de Lyon-Villeurbanne** pour son accueil et son aide tout au long de mon stage.

Mais je tiens tout particulièrement à remercier :

- Madame **Nadia CARLUER** ainsi que Madame **Marina COQUERY**, mes deux maîtres de stage, pour m'avoir confié ce sujet de stage, pour leurs conseils rigoureux, leur disponibilité, leur encadrement et leur confiance.
- L'ensemble de l'équipe « Pollutions Diffuses Agricoles » c'est-à-dire **Lucie LIGER**, **Emilie ADOIR**, **Emilie ROUZIES**, **Véronique GOUY**, **Claire LAUVERNET**, **Christine BARACHET** et **Laura GATEL** pour leurs conseils techniques et leur aide sur de nombreux thèmes : Terrain, Logiciel R, ArcGis, Hydrogéologie etc. m'avoir intégré et considéré comme un membre de l'équipe à part entière. Je leur suis aussi reconnaissant pour les moments de convivialité partagés
- L'ensemble de l'équipe du «**Laboratoire de Chimie des milieux aquatiques**» en particulier **Matthieu MASSON** et **Josiane GAHOU** pour la gestion des analyses et leur aide pour retrouver certaines données manquantes.
- L'ensemble de l'équipe **Hydrologie et Hydraulique**, notamment les membres non-permanents toujours motivés pour passer de bons moments que cela soit à l'intérieur ou à l'extérieur d'Irstea.
- **L'équipe Informatique** et le **Secrétariat** pour leur sympathie et leur disponibilité.

Table des matières

1	Introduction et objectifs	1
1.1	Contaminations des eaux de surface lors des crues : des mécanismes parfois mal connus.....	1
1.2	Définition d'un hydrogramme et applications en sciences de l'environnement ...	1
2	L'eau dans le sol et les composantes de l'écoulement dans un bassin versant	3
2.1	L'eau dans le sol.....	3
2.2	Infiltration et ruissellement	6
2.2.1.1	Ruissellement par dépassement de la capacité d'infiltration : ruissellement hortonien	7
	7
2.2.1.2	Ruissellement par saturation du sol	8
2.2.2	Écoulement latéral de subsurface proche	8
2.2.3	Percolation et écoulement de nappe profonde	9
2.2.4	Écoulements préférentiels : Cas des macropores	10
2.2.5	Devenir des écoulements et participations au débit	10
2.2.6	Transfert d'eau vers l'atmosphère : l'évapotranspiration	11
2.2.7	Synthèse	11
3	Méthodes de décomposition de l'hydrogramme	12
3.1	Méthode hydrologique de référence : décomposition graphique de l'hydrogramme de crue	12
3.1.1	Formalisation	13
3.1.2	Décomposition graphique de la montée de l'hydrogramme de crue: procédures et justifications du tracé	13
3.1.2.1	Séparation de l'écoulement de subsurface et de la nappe : méthodologie commune aux deux méthodes « approchée » et « simplifiée » :.....	13
3.1.2.2	Séparation de l'écoulement de la nappe :.....	14
3.1.3	Commentaires	17
3.2	Méthodes physico-chimiques, dites « de mélange ».....	17
3.2.1	Origine du concept de mélange et formalisation	17
3.2.2	Evolution des méthodes de séparation physico-chimique de l'hydrogramme de son origine à nos jours	20
3.2.3	Méthode du traceur majoritaire de l'écoulement	21
3.2.3.1	Critères généraux à prendre en compte pour le choix des éléments chimiques	23
3.2.3.2	Détermination des concentrations de référence au sein des compartiments.....	25
3.2.4	End-Members Mixing Analysis (EMMA)	26

**INTERPRETATION DES DONNEES DISPONIBLES SUR UN BASSIN VERSANT VITICOLE.
CONSEQUENCES POUR LE TRANSFERT DE CONTAMINANTS**

3.2.4.1	Définition mathématique et capacité des End-Members à décrire le mélange	27
3.2.4.2	Analyse en Composantes Principales.....	28
4	Matériels et méthodes.....	29
4.1	Matériel et analyses.....	29
4.1.1.1	Géographie.....	29
4.1.1.2	Nature du substrat et des sols.....	29
4.1.1.3	Caractéristiques climatiques :.....	29
4.1.1.4	Hydrologie de la Morcille :.....	29
4.1.1.5	Aménagements hydrologiques :.....	30
4.1.2	Stratégie de l'étude	30
4.1.3	Résolution mathématique des équations	31
4.1.4	Présentation du bassin versant de la Morcille et des données disponibles	31
5	Résultats.....	33
5.1	Travail préliminaire	33
5.1.1	Sélection des évènements de crue	33
5.2	Comparaison des différentes méthodes de décomposition de l'hydrogramme. ...	34
5.3	Méthode hydrologique	35
5.4	Choix des traceurs majoritaires pour chaque compartiment	38
5.4.1	Approche quantitative	38
5.4.2	Approche qualitative : élimination des espèces potentiellement non conservatives	40
5.4.3	Choix des groupes de traceurs et détermination des concentrations caractéristiques	42
5.4.3.1	Compartiments suivis sur le bassin de la Morcille et critères attendus des différents traceurs.....	42
5.4.3.2	Confrontations avec les analyses: cas des anions/cations.....	45
5.4.3.3	Confrontations avec les analyses : cas des métaux.....	47
5.4.3.4	Synthèse.....	50
5.5	Résultats de la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement.....	51
5.6	Résultats de la méthode EMMA.....	52
5.6.1	Choix des traceurs	52
5.6.2	Analyse en Composantes Principales	53
5.6.3	Choix des End-Members	54
5.6.4	Critère de convexité	55
5.6.5	Décomposition de l'hydrogramme	55
6	Conséquences pour le transfert des pesticides	57

**INTERPRETATION DES DONNEES DISPONIBLES SUR UN BASSIN VERSANT VITICOLE.
CONSEQUENCES POUR LE TRANSFERT DE CONTAMINANTS**

7	Conclusion et ouverture	60
8	Bibliographie	62
9	Table des illustrations.....	64
10	Annexes	66
10.1	Sites clefs du bassin de la Morcille.....	66
10.2	Disposition des piézomètres sur le versant de Saint-Joseph.....	67
10.3	Caractéristiques de l'argile.....	68
10.4	Synthèse bibliographique d'études utilisant le mixing modèle appliqué à des éléments majoritaires.....	69
10.5	Diagrammes de mélange et conservativité	72
10.6	Formalisation de l'ACP.....	73
10.7	Courbe empirique de concentration en MES en fonction de la régularité de la pluie. 75	
10.8	Variations des concentrations de calcium et de sulfate avec le débit.....	76
10.9	Tracés des tangentes de récessions des autres évènements et décompositions graphiques	77
10.10	Programme R pour la résolution des systèmes d'équations de la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement.....	80
10.11	Les pesticides suivis sur la Morcille à la station des Versauds lors de la campagne de 2007	81
10.12	Pistes supplémentaires pour comprendre le fonctionnement du bassin versant	83
10.12.1	Cas du cuivre	83
10.12.2	Cas du rubidium	84
10.12.3	Synthèse	85
	RESUME/ABSTRACT	88

1 Introduction et objectifs

1.1 Contaminations des eaux de surface lors des crues : des mécanismes parfois mal connus

L'utilisation de pesticides, en particulier dans le domaine de la viticulture, peut engendrer une importante pollution des différents compartiments de l'environnement. Ces micropolluants peuvent migrer des parcelles cultivées jusqu'aux eaux de surface, exportés par les différentes composantes de l'écoulement lors d'une crue. Lors d'épisodes pluvieux conséquents, la concentration des polluants peut augmenter sensiblement et ces épisodes peuvent être à eux seuls responsables de la majorité du relargage des polluants dans les eaux de surface, en termes de flux exportés.

Les solutions que l'on peut mettre en œuvre pour prévenir ou limiter ces transferts dépendent de la (ou des) composante(s) de l'écoulement participant au transfert. Par exemple, les flux transférés par ruissellement pourront être limités par l'implantation de zones tampons enherbées, alors que des transferts vers une nappe profonde ne pourront guère être limités que par une limitation des usages de produits.

Irstea effectue des expérimentations sur un bassin versant viticole depuis plusieurs années. Cependant, les différentes composantes de l'écoulement participant au débit de crue ne sont pas encore suffisamment connues, ni par conséquent la dynamique d'exportation des polluants propre à chacune de ces composantes.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette étude est d'essayer d'identifier les différentes composantes de l'écoulement sur le bassin versant expérimental de la Morcille. Plusieurs méthodes de complexité croissante seront en ce sens appliquées à plusieurs événements de crue. Dans un deuxième temps, on étudiera la possibilité d'appliquer les résultats obtenus pour mieux comprendre la dynamique d'exportation des phytosanitaires.

1.2 Définition d'un hydrogramme et applications en sciences de l'environnement

De nombreuses études ont porté sur l'analyse de l'hydrogramme qui est la chronique du débit en une section d'un cours d'eau en fonction du temps. Ce débit est le débit « résultant » des diverses composantes de l'écoulement du bassin. Quantifier le débit d'un cours d'eau a toujours été fondamental pour l'aménagement du territoire et pour prévenir les crues ou encore pour des problématiques de gestion de la ressource en eau. Cette préoccupation s'est ensuite étendue aux différentes composantes de l'écoulement, pour des problématiques de gestion de la ressource en eau. Un large éventail de méthodes est disponible pour tenter de répondre à cette problématique.

Pour notre étude, le but recherché est la déconvolution de l'hydrogramme lors d'événements de crue. C'est-à-dire que pour un signal observé, ici la variation du débit, on cherche à déterminer la proportion des différentes composantes de l'écoulement. La contribution de chacune en termes de polluants pourra alors en être déduit de manière plus ou moins précise.

Plusieurs méthodes de déconvolution de l'hydrogramme sont disponibles, présentant des degrés divers de complexité. La première méthode –purement hydrologique– est basée sur l'analyse graphique des récessions du débit (Barnes, 1939), (Remenieras, 1965) ; la

1.INTRODUCTION ET OBJECTIFS

seconde utilise des traceurs physico-chimiques caractéristiques des différentes composantes de l'écoulement (Pinder, 1969) ; enfin, des avancées plus récentes dans le domaine de l'hydrogéologie, de l'hydrochimie et des statistiques ont proposé des modèles plus précis comme le modèle EMMA (End-Member Mixing Analysis) (Christophersen, et al., 1990).

Au cours de cette étude, ces 3 différentes approches ont été appliquées au bassin expérimental de la Morcille (Beaujolais, France).

2 L'eau dans le sol et les composantes de l'écoulement dans un bassin versant

Dans ce chapitre nous présenterons les caractéristiques de l'eau dans le sol et les principaux processus à l'origine des écoulements dans un bassin versant

Présenter les différentes composantes de l'écoulement a une double importance :

- Définir le terme utilisé pour une composante de l'écoulement donné ;
- Caractériser physiquement ces composantes et leur participation au débit de la rivière.

2.1 L'eau dans le sol

Toutes les grandeurs utilisées pour caractériser un sol vis-à-vis de sa capacité à retenir et à faire circuler l'eau sont basées sur le concept de Volume Élémentaire Représentatif (VER) qui suppose que l'on peut affecter à un point de l'espace : la perméabilité, la porosité ou toute autre variable d'intérêt d'un certain volume de sol, qui permettra la définition de la propriété « moyenne » du volume en question. Il s'agit donc d'une intégration dans l'espace. Le VER doit être suffisamment grand pour ne pas présenter des variations à l'échelle microscopique mais suffisamment petit pour respecter la variabilité locale des propriétés macroscopiques.

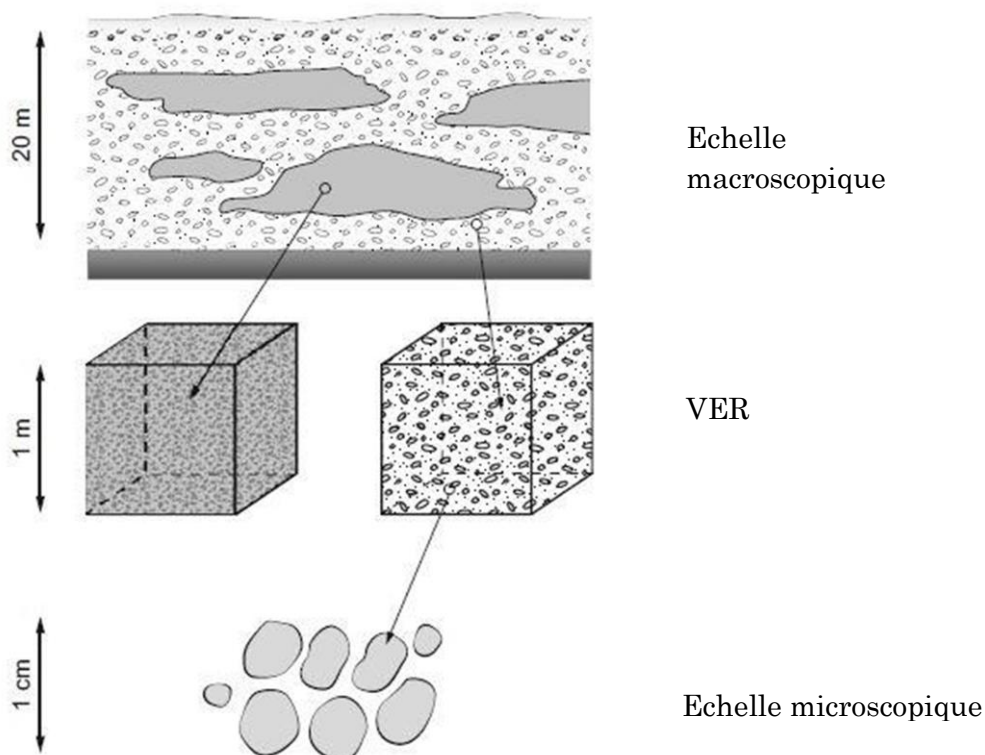


Figure 1 : Concept du VER (Sethi & Molfetta 2012)

Rappelons quelques définitions élémentaires qui permettent de caractériser la capacité d'un sol à contenir de l'eau (porosité) et à la laisser circuler (notion de perméabilité).

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

- Porosité n : rapport entre le volume des pores (volume de vide) V_v de l'échantillon et V_t volume total de l'échantillon (VER). V_s étant le volume solide de l'échantillon.

$$n = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_v}{V_v + V_s} \quad (1)$$

Un sol est saturé quand toute la porosité (fissures, pores des sédiments ou des roches) est remplie par de l'eau. Cette eau se scinde en :

- eau liée, attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaire ;
- eau libre, située en dehors du champ d'attraction des particules solides, elle est susceptible de se déplacer sous l'effet de la gravité ou des gradients de pression.

Les phénomènes d'adsorption des molécules d'eau peuvent être parfois importants (surtout dans les argiles) et peuvent limiter la circulation de l'eau, tout comme le fait que certains pores du VER ne soient pas connectés et donc ne permettent pas le passage de l'eau.

- On définit donc la porosité efficace (ou porosité de drainage) d'un milieu saturé comme le rapport entre le volume d'eau V_{wg} relâché par seul effet du drainage par gravité sur le volume total.

$$n_e = \frac{V_{wg}}{V_t} \quad (2)$$

- Dans le cas d'un sol non saturé, on définit la teneur en eau θ par le rapport entre le volume d'eau contenue V_w et le volume total V_t .

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} \quad (3)$$

Avec $0 < \theta < n$ et $V_{wg} < V_w$

- La conductivité hydraulique K est une grandeur qui exprime l'aptitude d'un milieu poreux à laisser passer un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Elle a les dimensions d'une vitesse, généralement exprimée en m/s. La conductivité hydraulique s'exprime en fonction de la perméabilité intrinsèque k du milieu poreux (en m^2), de la masse volumique ρ du fluide (kg/m^3), g l'accélération de la pesanteur (m/s^2) et μ la viscosité dynamique du fluide ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) :

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\mu} \quad (4)$$

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

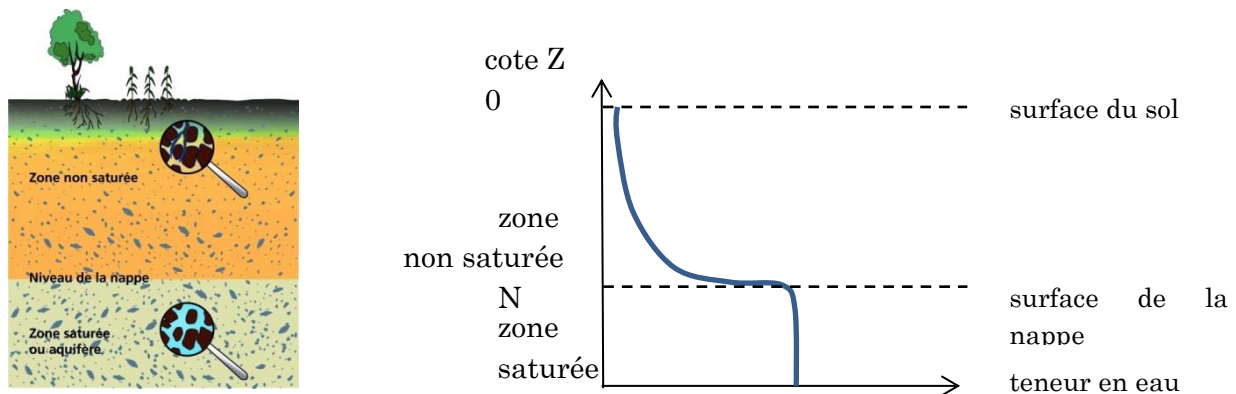


Figure 2 : Profil de la teneur en eau d'un sous-sol. (inspiré de De Marsilly 1981) et BRGM

Un profil habituel de la quantité d'eau contenue dans un sol en fonction de la cote se présente de la façon suivante :

En dessous d'une certaine profondeur N , le sol est saturé et la teneur en eau n'augmente plus avec la profondeur. Le corps de roches perméables comportant une zone saturée et suffisamment conducteur d'eau souterraine pour permettre l'écoulement significatif et le captage de l'eau en quantités appréciables est appelé aquifère (Castany & Margat, 1977). Cette eau souterraine est dite appartenir à la nappe phréatique et est soumise essentiellement aux forces de gravité, les forces de capillarité y étant négligeables. La vitesse moyenne d'écoulement U en zone saturée est décrite par la loi de Darcy :

$$\vec{U} = -K \overline{grad} h \quad (5)$$

où \vec{K} est la conductivité hydraulique à saturation exprimée sous forme d'un tenseur et h la charge hydraulique.

$h = \frac{u^2}{2g} + \frac{p}{\rho g} + z$ où u est la vitesse du fluide, p la pression statique et z la cote comptée positivement vers le haut. En milieu poreux, les vitesses sont lentes, on néglige le terme cinématique et l'on ne considère que la charge statique, dite cote piézométrique : $h = \frac{p}{\rho g} + z$, que l'on assimile à la charge hydraulique.

Pour un milieu non saturé, on parle plutôt de potentiel de pression : $\varphi = \frac{p}{\rho g}$ (avec p négatif).

Au-dessus de la profondeur N le sol est dit non saturé et ses interstices contiennent simultanément de l'eau et de l'air. L'eau est soumise aux forces de gravité mais surtout de capillarité qui sont prépondérantes et les flux d'eau sont régis par la loi de Darcy en milieu non saturé, appelée aussi équation de Richards :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \left(1 + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right) \quad (6)$$

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

Dans les paragraphes suivants nous décrivons la genèse des différentes composantes de l'écoulement en suivant une lame d'eau générée lors d'une averse et se propageant dans et sur le sol.

2.2 Infiltration et ruissellement

Lorsque la lame d'eau arrive à la surface du sol, celle-ci commence par humidifier la fraction supérieure du sol sur quelques centimètres. La capacité d'un sol à absorber l'eau lorsqu'il reçoit une pluie efficace est appelée infiltrabilité. Cette infiltrabilité dépend, par le biais de la conductivité hydraulique, de la texture et de la structure du sol, mais également de la teneur en eau initiale du profil et la pression en eau imposée en surface. Elle s'exprime en mm/h (ou en m/s en SI).

Cette eau s'écoule verticalement lorsque la force de gravité est supérieure aux forces de capillarité, c'est-à-dire lorsque la teneur en eau dépasse une valeur limite appelée capacité de rétention spécifique. Dans un sol homogène le profil hydrique du sol présente :

- Parfois une zone de saturation située immédiatement sous la surface du sol lorsque celui-ci est submergé
- une zone proche de la saturation appelée zone de transmission, en apparence uniforme
- une zone d'humidification qui se caractérise par une teneur en eau fortement décroissante avec la profondeur. Ce fort gradient d'humidité appelé front d'humidification qui délimite le sol humide du sol sec sous-jacent.

Au cours d'une infiltration, la zone de transmission s'allonge progressivement tandis que la zone et le front d'humidification se déplacent en profondeur, le mouvement de l'eau étant régi par l'équation de Richards explicitée ci-avant

$$\left(\text{Figure 3 et } \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \left(1 + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right) \quad (6)\right).$$

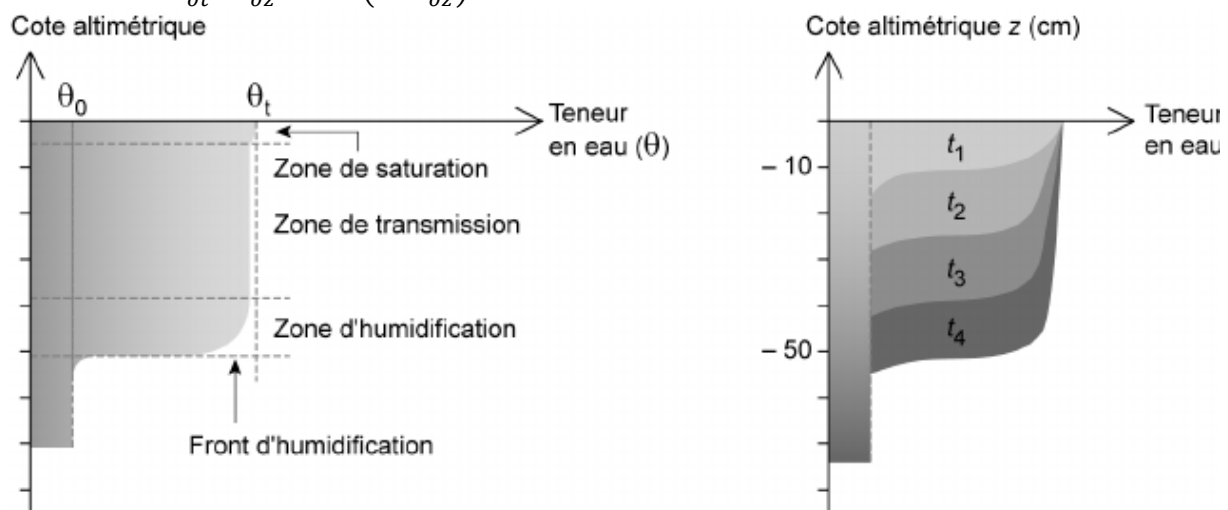


Figure 3 : Front d'infiltration du sol d'après Hydrologie et niveaux d'eau dans le sol (Fouché 2013)

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

2.2.1.1 Ruissellement par dépassement de la capacité d'infiltration : ruissellement hortonien

Au début de l'averse, l'infiltrabilité du sol est généralement supérieure à l'intensité de la pluie et la lame d'eau tombée à sa surface s'infiltré donc intégralement. Par la suite, à cause de la saturation en eau des premiers centimètres du sol l'infiltrabilité diminue jusqu'à être parfois inférieure à l'intensité de pluie. Le sol ne peut plus absorber l'eau. Un excès d'eau apparaît en surface.

L'évolution de l'infiltration d'une lame d'eau précipitée lors d'un épisode pluvieux est illustrée Figure 4

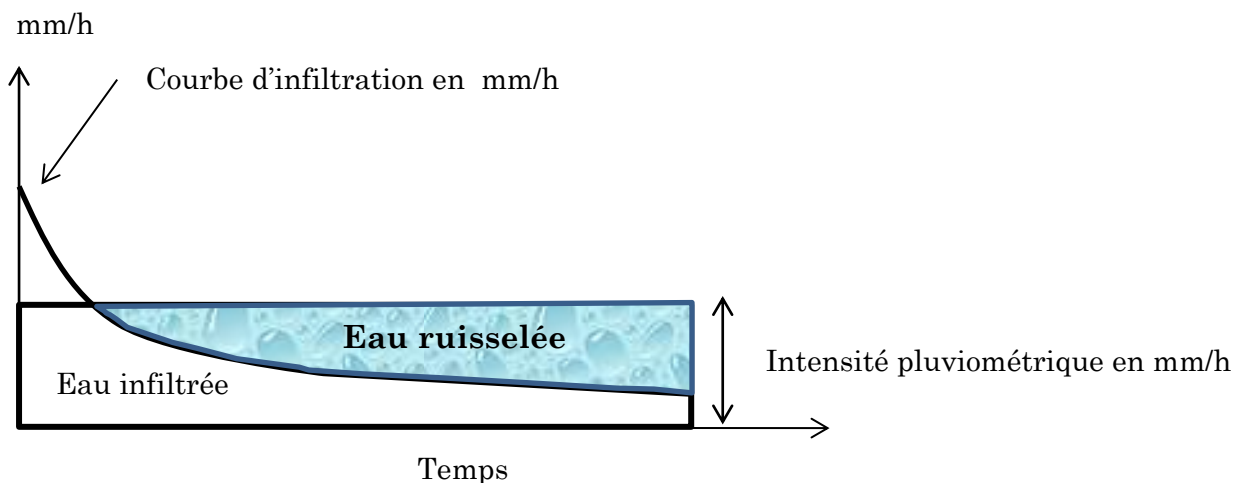


Figure 4 : Evolution de l'infiltration et du ruissellement d'une lame d'eau tombée lors d'un événement pluvieux

Cette pellicule d'eau de surface peut alors circuler sur le sol par gravité et se déplacer de l'amont vers l'aval jusqu'au cours d'eau. On utilise l'équation de l'onde cinématique¹ :

$$q = vh = \alpha h^m \quad (7)$$

Avec la vitesse de l'écoulement $v (m.s^{-1})$, m le paramètre dépendant du type d'écoulement et α le coefficient hydraulique.

Le ruissellement hortonien est généralement caractéristique de la réponse hydrologique de bassins versants en climats semi-arides aux sols très secs peu infiltrables et/ou lors d'averses avec des intensités pluviométriques fortes. Cependant, il est possible de l'observer aussi sur des bassins aux climats tempérés bien qu'ayant des sols aux conductivités hydrauliques en général plus élevées.

Selon l'état du sol et l'importance de la lame d'eau, celle-ci peut par la suite s'écouler verticalement (comme défini en introduction de ce chapitre) jusqu'à rencontrer un horizon de moindre perméabilité (K plus faible) ou une zone déjà saturée. L'eau va s'accumuler et entraîner l'apparition de zones saturées ici et là (ou bien sur alimenter celles déjà existantes). Une fois cette accumulation initiée, trois situations peuvent se présenter.

¹ Simplification maximale de l'équation de Saint-Venant : accélérations négligeables et la pente de frottement égale à la pente de surface libre

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

2.2.1.2 Ruissellement par saturation du sol

Si la pente de l'interface est faible ou inexistante, l'eau peut continuer à s'accumuler à l'interface jusqu'à faire affleurer la zone saturée et engendrer un ruissellement par saturation du sol comme illustré en Figure 5. On parle aussi d'intumescence de nappe.

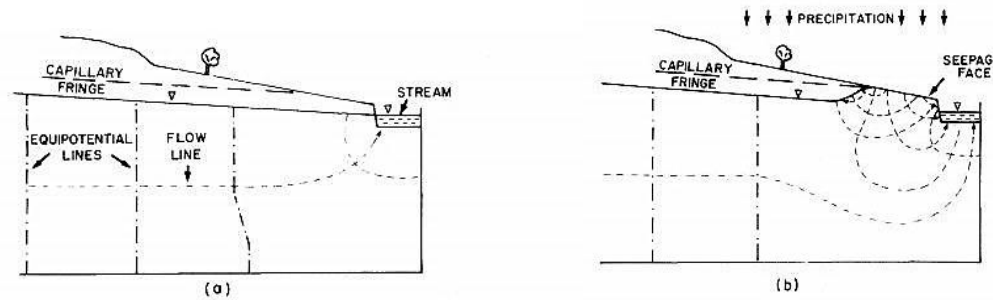


Figure 5 : Modification du gradient hydraulique, et donc du débit, par intumescence de la nappe (Gillham 1994)

Par opposition au ruissellement hortonien qui est une saturation « par-dessus » dépendant de l'intensité des pluies, il s'agit là d'une saturation « par dessous » dépendant du cumul de celles-ci. Il peut y avoir concomitance de ces différents ruissellements dans des proportions variant avec le contexte. Les différences de fonctionnement sont résumées en Figure 6.

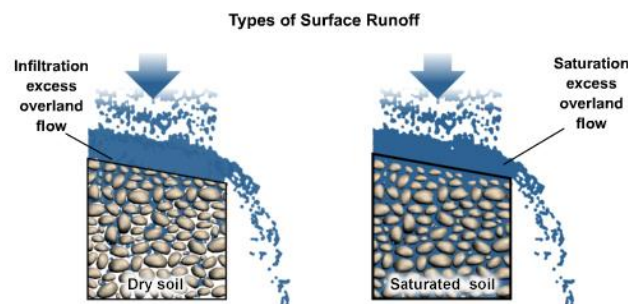


Figure 6 : Différences entre ruissellement hortonien et ruissellement par saturation (Basic Hydrologic Science Course Runoff Processes 2006)

2.2.2 Écoulement latéral de subsurface proche

Si l'interface entre les deux horizons est pentue, l'eau s'accumulant au-dessus de l'interface provoque un gradient de charge de l'amont vers l'aval du versant et donc un écoulement latéral vers l'aval, suivant la loi de Darcy Figure 7.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

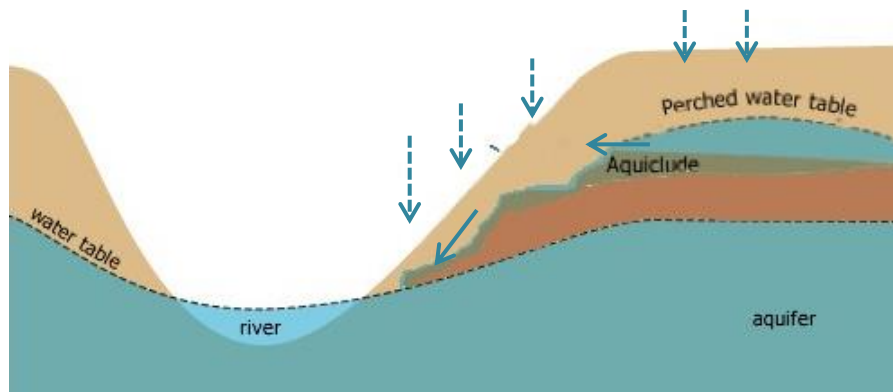


Figure 7 : Nappe perchée et écoulement latéral de subsurface proche sur socle peu perméable

Initialement, dans le fond de bassin, la saturation n'est pas suffisamment homogène voire insuffisante pour déclencher l'écoulement². Il est donc nécessaire que la lame d'eau infiltrée soit conséquente afin d'initier ou de prolonger la saturation des dépressions de la topographie de rupture de perméabilité (fill). Par la suite, sous l'effet du déséquilibre énergétique gravitaire ces nappes perchées débordent une à une vers l'aval et se connectent entre elles initiant l'écoulement (spill). C'est la théorie « fill and spill » illustrée Figure 8. Cet effet de seuil est gouverné notamment par la teneur en eau initiale du système et par les connexions plus ou moins facilitées des dépressions qui déterminent le volume nécessaire au remplissage de celles-ci.

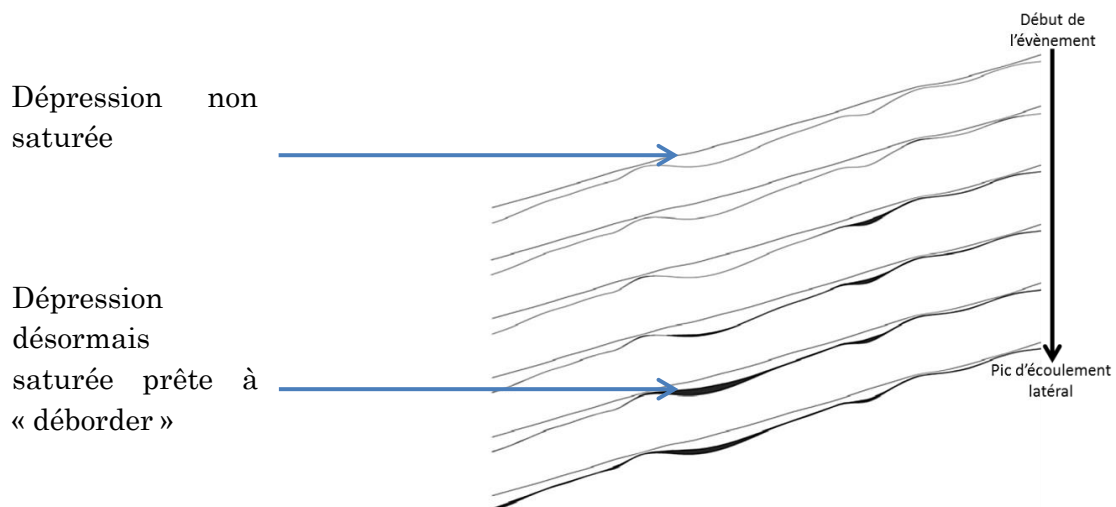


Figure 8 : Schéma du processus de remplissage et de déversement (Tromp-van Meerveld et McDonnell, 2006), dans Peyrard 2016

2.2.3 Percolation et écoulement de nappe profonde

Un bassin hydrogéologique peut contenir un ou plusieurs aquifères séparés entre eux par des formations géologiques quasi imperméables qui même saturées ne permettent pas la circulation de l'eau (ex : argile), on parle d'aquiclude. En revanche cette formation géologique peut avoir une perméabilité réduite (aquitard) mais peut consentir le flux

² Des écoulements latéraux non saturés sur socle suivant la loi de Richards peuvent avoir lieu mais leur participation au débit est anecdotique

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

entre deux aquifères voisins permettant la recharge verticale de l'aquifère le plus en profondeur, on parle de percolation et c'est la troisième situation. Une formation limoneuse ou limono-sableuse est un exemple typique d'aquitard.

L'aptitude de la nappe à circuler sous l'effet d'un gradient hydraulique est régie par la loi de Darcy. A cause des faibles vitesses de percolation de l'eau dans le sous-sol, l'écoulement de nappe n'intervient que pour une faible part dans l'écoulement de crue.

2.2.4 Ecoulements préférentiels : Cas des macropores

Parfois une partie de l'eau s'infiltré via des macropores. Un macropore est défini ici comme étant un pore dont la taille est d'un ordre de grandeur plus élevé que la taille des pores du VER. Ce type de porosité peut mener à des déplacements d'eau verticaux ou horizontaux (selon que le macropore soit horizontal ou vertical) régis essentiellement par les forces gravitaires. Selon leur continuité (traversant entièrement ou pas l'horizon de surface), ils vont court-circuiter l'écoulement matriciel (loi de Richards) et être source d'écoulements dits « préférentiels ». Les macropores jouent souvent un rôle majeur pour le transfert de contaminants réactifs car ces « court-circuits » de l'écoulement peuvent réduire drastiquement la capacité d'adsorption et de dégradation du sol. Ces macropores peuvent avoir une origine biotique ou abiotique et peuvent s'étendre parfois sur des longueurs supérieures au mètre (Figure 9).

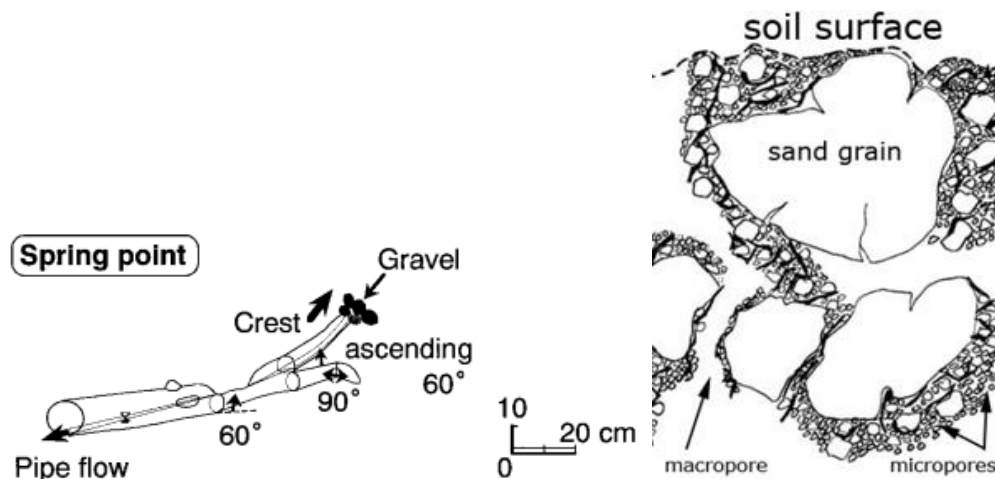


Figure 9 : Macro et micro-porosités d'un sol et description géométrique d'un macropore en conduit tubulaire (Terajima et al. 2000)

2.2.5 Devenir des écoulements et participations au débit

Les différents écoulements peuvent finir par rejoindre le cours d'eau et participer à son débit. Le ruissellement hortonien va rejoindre le réseau hydrographique jusqu'à arriver à la surface du cours d'eau.

Dans le cas des écoulements souterrains (subsurface proche et nappe), les échanges cours d'eau-aquifère sont aussi gouvernés par la loi de Darcy et c'est donc le gradient hydraulique qui règle le sens de l'échange comme décrit Figure 10 :

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

- Si la hauteur d'eau de la nappe est supérieure à celle du cours d'eau on a exfiltration de l'eau (cas A).
- Dans le cas contraire c'est le cours d'eau qui alimente la nappe et on a infiltration de l'eau (cas B, rare en contexte tempéré)).

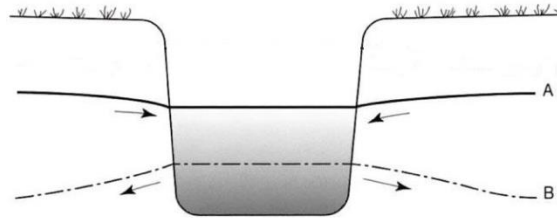


Figure 10 : Exfiltration et infiltration de l'eau illustrant la loi de Darcy. Hydrologie continentale (Cosandey&Robinson2012)

L'écoulement latéral peut adopter différents comportements selon la morphologie du bassin :

- Si le socle peu perméable affleure cet écoulement peut ressortir à l'air libre (résurgence) et se jeter directement dans le cours d'eau ou indirectement en se mêlant aux ruissellements.
- Sinon à proximité de la zone rivulaire:
 - Le sol de la zone rivulaire est saturé et l'écoulement latéral est exfiltré directement.
 - Le sol n'est pas saturé et l'écoulement latéral se connecte alors à la nappe phréatique d'accompagnement du cours d'eau. Elle s'exfiltrera par les berges et le fond du lit mineur

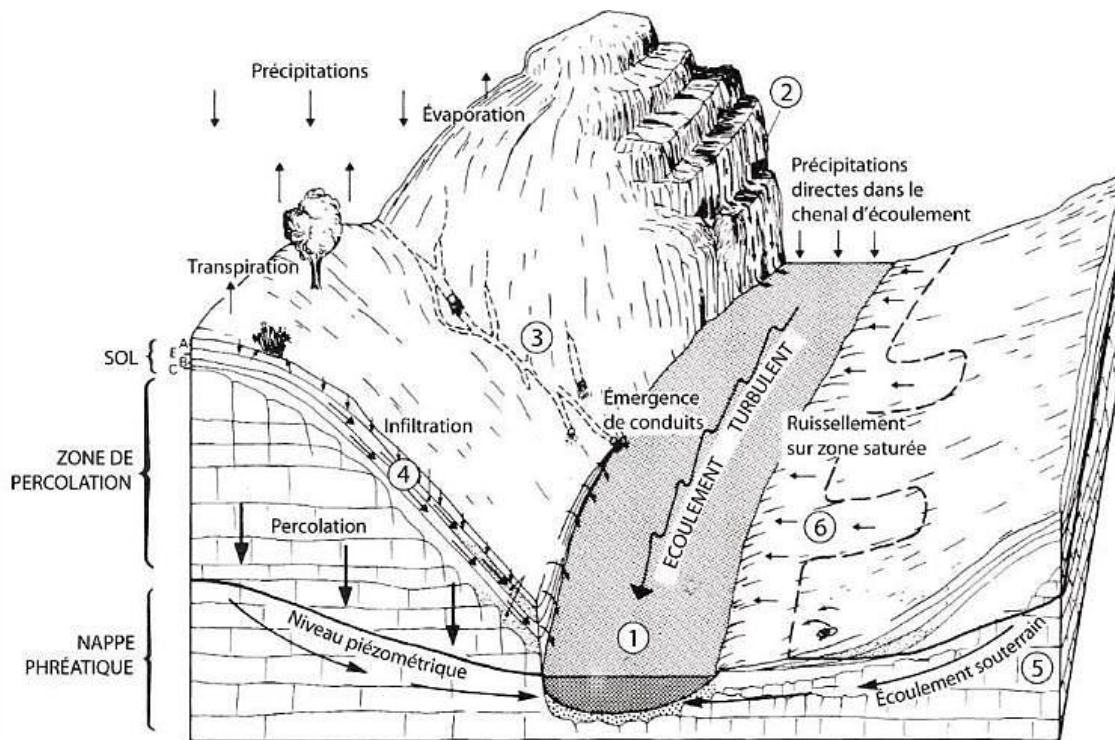
2.2.6 Transfert d'eau vers l'atmosphère : l'évapotranspiration

L'évapotranspiration est la quantité d'eau transférée vers l'atmosphère, par l'évaporation au niveau du sol et par la transpiration des plantes. L'évapotranspiration potentielle (ETP) est une part essentielle du bilan hydrique et est souvent supérieure aux précipitations. En période de déficit hydrique, les précipitations ont donc une faible participation à l'écoulement.

2.2.7 Synthèse

Les différents écoulements ayant lieu dans un bassin versant sont résumés en Figure 11.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE



1. Écoulement du cours d'eau vers l'exutoire
2. Ruissellement de type hortonien
3. Écoulement latéral par macropore
4. Écoulement latéral matriciel
5. Écoulement de nappe
6. Ruissellement sur zone saturée

Figure 11 : Résumé des différents écoulements et flux d'eau au sein d'un bassin versant (Arnaud-Fassetta 2015)

Contrairement aux écoulements de plus proche surface, l'écoulement de nappe ne peut pas toujours être relié au même événement pluvieux et provient généralement des pluies antécédentes. L'écoulement de nappe assure en général un « débit de base » c'est à dire le débit des rivières en l'absence de précipitations. Néanmoins, la nappe peut participer au pic de crue en étant alimentée très rapidement grâce aux écoulements préférentiels. Selon les caractéristiques du bassin versant, certaines composantes de l'écoulement peuvent être absentes lors d'un événement pluvieux.

3 Méthodes de décomposition de l'hydrogramme

3.1 Méthode hydrologique de référence : décomposition graphique de l'hydrogramme de crue

Une première méthode purement hydrologique, basée sur une décomposition graphique de l'hydrogramme de crue est choisie comme référence, car c'est la plus immédiate à appliquer et envisageable même en l'absence de données relatives à la qualité de l'eau.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

Cette méthode est documentée dans (Barnes, 1939) (Roche, 1963), (Remenieras, 1965) (Castany, 1967).

Des auteurs plus récents décrivent des méthodes plus complexes d'analyse graphique de l'hydrogramme. Cependant elles reposent sur les mêmes grands principes hydrologiques que celles effectuées par les auteurs précédemment cités.

3.1.1 Formalisation

L'approche habituelle dans la littérature³ et que nous utilisons ici est de considérer que les récessions de chaque composante de l'hydrogramme de crue obéissent chacune à une loi de décroissance exponentielle du débit (Q) selon la loi de Maillet.

$$Q(t) = Q_{0,n}e^{-\alpha_n t} \quad (8)$$

Avec le débit de l'écoulement au cours du temps $Q(t)$ en m^3/s , α_n le coefficient de récession (adimensionnel) de la composante n , $Q_{0,n}$ en m^3/s le débit initial de la composante avant la phase de récession. On transcrit la partie décroissante de l'hydrogramme en forme semilogarithmique en portant en ordonnée le logarithme des débits, comme il est indiqué sur la première image de la Figure 12.

Sur la courbe logarithmique, chaque rupture notable de pente correspond à la récession d'une des composantes de l'écoulement. La plupart du temps on peut ajuster à la courbe obtenue deux droites pour les ruptures de pentes comme illustré Figure 12 : une première droite illustre la somme du débit de base et de l'écoulement de subsurface proche (en bleu clair dans le graphique) et la seconde représente le débit de base (en bleu foncé). Il devient donc possible de séparer la part du ruissellement des écoulements souterrains en retranchant au débit total les écoulements souterrains (première droite en bleu clair). Ensuite, pour obtenir l'écoulement de subsurface on retranche aux écoulements souterrains (subsurface+débit de base) le débit de base.

La partie subjective de cet exercice repose sur le tracé de la part croissante de chaque composante de l'écoulement (amorce) et la position de leur maximum dans le temps. La méthodologie diffère selon les données hydrologiques et hydrogéologiques à disposition :

Si l'on possède les données sur la variation d'une nappe représentative du bassin lors de la crue, on utilisera une méthode expérimentale dite « approchée » (Castany, 1967), (Remenieras, 1965), (Roche, 1963)). Si l'on possède uniquement le débit, on utilisera une méthode dite « simplifiée » (Castany, 1967) (Roche, 1963).

L'enjeu réside dans le fait d'effectuer une décomposition suffisamment simple pour pouvoir être généralisée et effectuée pour toutes les crues disponibles en respectant dans la mesure du possible le sens physique selon les données hydrologiques disponibles.

3.1.2 Décomposition graphique de la montée de l'hydrogramme de crue: procédures et justifications du tracé

3.1.2.1 Séparation de l'écoulement de subsurface et de la nappe : méthodologie commune aux deux méthodes « approchée » et « simplifiée » :

³ Il existe d'autres interprétations possibles de la décroissance d'une crue comme la décroissance hyperbolique ou double exponentielle mais qui sont moins faciles à manipuler.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

La littérature est moins fournie lorsqu'il s'agit de prendre en compte l'écoulement de subsurface dans l'analyse graphique de l'hydrogramme de crue. L'écoulement de subsurface n'ayant pas toujours un intérêt pour les dimensionnements d'aménagements, il est parfois négligé.

a) Début de croissance de la composante (subsurface + nappe)

Le début de la courbe de montée du débit est marqué par le point (C). Parfois, il arrive qu'une configuration particulière du bassin provoque, même sous une averse homogène un ruissellement précoce de faible amplitude dans sa partie aval et en avance sur la majeure partie de la crue (Roche, 1963) comme on peut le voir en Figure 12. On introduira donc le point C' qui traduit le début de la courbe de montée franche de la crue. Le point C' est le point d'intersection entre le segment CD (prolongation du débit pré-événement jusqu'au début de montée de la nappe) et la courbe de montée franche prolongée vers le bas. Sauf information supplémentaire, on placera le début de cet écoulement au point C'. Cependant, dans certains cas cela n'est pas physiquement exact. En effet, pour s'activer, les écoulements souterrains (subsurface et nappes) nécessitent une quantité significative d'eau. Celle-ci ne peut s'infiltrer que dans le cas d'une certaine imbibition du sol dépendant principalement de l'humidité initiale, de l'évapotranspiration et de la quantité de pluie tombée au cours de l'évènement pluvieux (Peyrard, 2016).

b) Position du pic de la composante (subsurface + nappe)

La position du pic P de la composante subsurface+nappe est là aussi difficile à déterminer.

Certains auteurs préconisent l'étude « minutieuse » des hydrogrammes et pluviogrammes associés d'évènements pluvieux sans ruissellement (Remenieras, 1965) (Roche, 1963) afin de mieux cerner la forme des hydrogrammes des écoulements de subsurface et de la nappe.

Toutefois, de tels évènements pluvieux ne sont pas toujours identifiables notamment dans le cas de bassins versants viticoles généralement soumis au ruissellement. Cependant, différentes études montrent que passé le seuil d'imbibition nécessaire au déclenchement de l'écoulement de subsurface, le débit de celui-ci possède une relation linéaire avec le volume de pluie tombée (Peyrard, 2016). En toute logique les variations de l'écoulement de subsurface⁴ devraient suivre celles du hétérogramme et l'abscisse du pic du pluviogramme serait l'abscisse du pic de l'écoulement de subsurface P.

3.1.2.2 Séparation de l'écoulement de la nappe :

a) Méthode approchée

Dans ce cas, le début de croissance du débit de la nappe D ainsi que son maximum E peuvent être précisés expérimentalement par l'analyse des données de variations de hauteurs d'une nappe représentative du bassin en période de crue.

On peut coordonner la crue de la nappe et celle du cours d'eau et déterminer les temps :

⁴ Mais aussi du ruissellement

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

- Δt_1 décalage entre le début d'augmentation de débit de la rivière et de la nappe.
- Δt_2 temps de montée de la nappe jusqu'à son maximum au cours de l'évènement pluvieux

On pourrait alors au cours de l'analyse de ces évènements fixer la position des points D et E grâce à ces temps caractéristiques (Roche, 1963), (Castany, 1967) en sachant que le point E doit intercepter la courbe de récession de l'écoulement de la nappe. Le débit de la nappe est obtenu en prolongeant linéairement l'évolution du débit pré-évènement jusqu'au point D. Selon la proximité de la crue précédente, le segment CD peut donc être croissant, décroissant ou horizontal

b) Méthode simplifiée

En l'absence de ces données on se réfèrera à la méthode de (Remenieras, 1965) : on définit le début de croissance au point de montée franche de la crue (C) et sa décroissance (E) à partir de la fin du ruissellement c'est-à-dire à l'abscisse du point A. L'ensemble de la méthodologie est décrite Figure 12

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

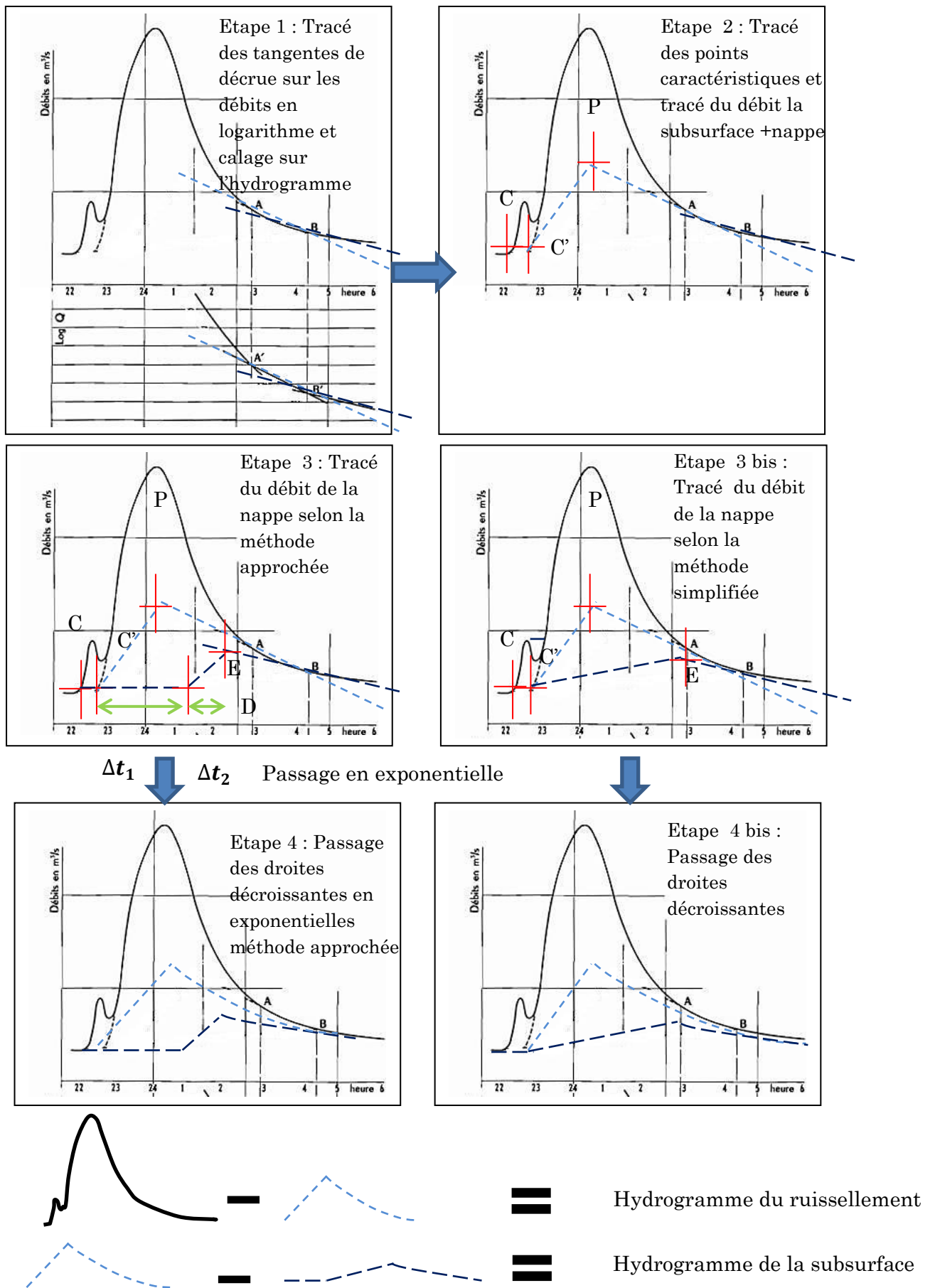


Figure 12 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse de la récession

3.1.3 Commentaires

Bien que simple en théorie la décomposition graphique d'un hydrogramme peut s'avérer délicate dans la pratique à cause de la part de subjectivité toujours importante à chaque étape. Parfois les débits en coordonnées semi-logarithmiques sont curvilignes au lieu d'être des droites, mettant en question la validité de l'hypothèse fondamentale de la méthode et rendent difficile le tracé des droites de récession.

Si l'on considère un ruissellement hortonien précédemment défini au chapitre 2.1., dans le cas où le sol forme une « croûte » de conductivité hydraulique faible, sa capacité à absorber l'eau est quasi nulle et celle-ci ruisselle en surface en pénétrant très lentement dans le sol. Dans cette configuration, seuls le ruissellement puis le débit de base peuvent avoir lieu. Le ruissellement n'est pas calculé directement par les tangentes mais en soustrayant le débit (nappe+subsurface) au débit total le rendant très variable d'un instant à l'autre et souvent surestimé et par conséquent peu représentatif de la réalité de l'écoulement pour un instant donné.

La confusion ruissellement/subsurface dans le total d'eau écoulee est un problème relativement secondaire, tant que l'objectif de l'hydrologue est la reconstitution ou la prévision des débits. Cette détermination devient un problème essentiel dès qu'il s'agit de reconstituer ou de prévoir la qualité de l'eau des rivières (Hubert, 1989).

Suite à l'apparition des méthodes physico-chimiques par la suite globalement plus fiables, la méthode décomposition graphique de l'hydrogramme fut délaissée pour des analyses plus fines. Nous décrirons deux méthodes physico-chimiques au chapitre 3.2 ci-après.

3.2 Méthodes physico-chimiques, dites « de mélange »

3.2.1 Origine du concept de mélange et formalisation

Les équations fondamentales du modèle de mélange (ou Mixing Model) reposent sur la conservation à toute instant de la masse de fluide d'une part et de la masse des espèces chimiques d'autre part. La chimie du cours d'eau est le résultat du mélange des eaux des différents compartiments du bassin dans des proportions variables. L'hypothèse principale et la plus forte est que la composition des compartiments est fixe. On peut alors modéliser ce mélange sous la forme d'un système d'au moins 2 équations et il devient possible, en résolvant celui-ci pour chaque pas de temps, de retrouver l'apport de chaque compartiment au débit du cours d'eau.

Concrètement, le débit à l'exutoire est égal à la somme des débits provenant des différents compartiments du bassin au temps t :

$$\sum_{i=1}^n Q_i(t) = Q_{tot}(t) \quad (9)$$

D'autre part, la somme des différents apports en éléments chimiques des différents compartiments est égale à la masse en éléments chimiques dans le cours d'eau à l'exutoire sous réserve qu'ils soient conservatifs. Ces éléments chimiques sont donc utilisés comme des traceurs naturels des écoulements.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

$$\sum_i^n Q_i(t) * C_i = Q_{tot}(t) * C(t) \quad (10)$$

Un élément conservatif (ou inerte ou non réactif ou traceur parfait) est un élément en solution ne subissant aucune modification et n'interagissant pas avec la phase solide lorsqu'il est transporté à travers le milieu poreux. Dans la nature il n'existe pas d'éléments inertes au sens strict mais au mieux des éléments à la réactivité négligeable et qui seront considérés comme inertes à l'échelle de temps qui nous intéresse.

Le système d'équations de conservation des éléments chimiques et des flux appliqué à l'hydrologie a premièrement été introduit par Archer et Al en 1967. L'objectif n'était pas d'effectuer une décomposition d'hydrogramme à partir d'observations sur les concentrations à l'exutoire. Au contraire, l'objectif ici était de déterminer les concentrations à l'exutoire en connaissant la proportion et la concentration en espèces dissoutes de l'écoulement souterrain (nappe + écoulement de subsurface) et du ruissellement. Puis, c'est Pinder en 1969 qui utilisa le Mixing Model à des fins de décomposition de l'hydrogramme.

Plusieurs hypothèses doivent être posées afin d'utiliser le Mixing Model :

1. La composition en éléments conservatifs des différents compartiments reste constante au cours des événements de crue (Sklash et Farvolden, 1982) . Cette hypothèse reste discutable du fait de l'influence probable des eaux de recharge des différents compartiments au cours de la pluie. Ce phénomène est rarement mis en évidence dans la littérature (Hooper et Shoemaker, 1986) pour la nappe profonde ; néanmoins il l'est beaucoup plus pour les nappes perchées responsables de l'écoulement de subsurface, qui sont plus réactives et où le temps de résidence de l'eau est plus court. L'hypothèse se justifie d'autant plus lorsque le début de l'évènement pluvieux et le début de la crue sont proches (Mul, et al., 2008) ;
2. La concentration des éléments chimiques dans l'eau de pluie est significativement différente de celle de la rivière avant l'évènement pluvieux (Crouzet et al., 1970). Cette hypothèse est vérifiée au regard de la grande différence chimique entre les eaux de pluie et les débits d'intercrue (Kamagaté, 2006) ;
3. La composition chimique des rivières en période d'écoulement de base est significativement proche de celle des eaux souterraines (Sklash et Farvolden, 1982).

Le principe du modèle de mélange est résumé dans le schéma Figure 13.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

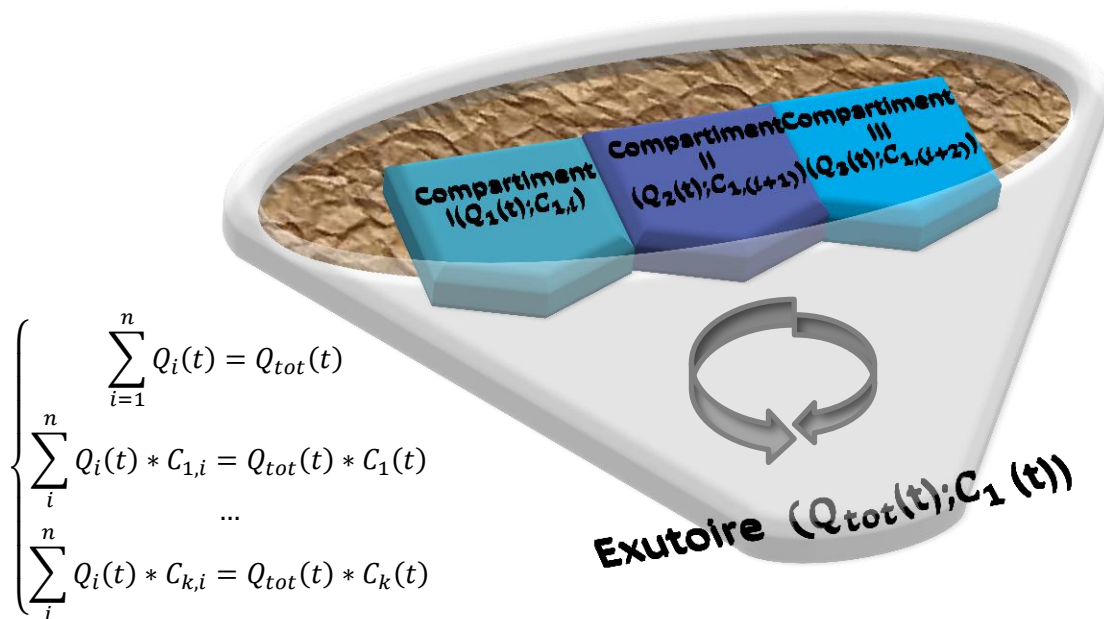


Figure 13 : Schématisation du Mixing Model appliqué à un bassin versant

n nombre de compartiments $n \geq 2$
 k nombre de traceurs ($k = n - 1, k \geq 1$)
 $C_{k,n}$ concentration du k ème traceur (estimée constante) dans le compartiment n en mg/L
 $Q_i(t)$ contribution au débit du compartiment n au temps t en m^3
 $Q_{tot}(t)$ débit à l'exutoire au temps t en m^3
 $C_k(t)$ concentration du traceur k à l'exutoire au temps t en mg/L

Le système mis sous forme matricielle :

$$A * I(t) = B(t)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \dots & \dots & 1 \\ C_{1,1} & \dots & \dots & C_{1,n} \\ \vdots & . & . & \vdots \\ C_{k,1} & \dots & \dots & C_{k,n} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ Q_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q \\ Q * C_1 \\ \vdots \\ Q * C_k \end{pmatrix}$$

avec A la matrice des concentrations des k éléments dans les n compartiments fixes, B(t), le vecteur colonne des produits du débit à l'exutoire par les concentrations des k éléments au temps t, I(t) le vecteur colonne contenant les inconnues (c-a-d les n débits des n compartiments au temps t).

3.2.2 Evolution des méthodes de séparation physico-chimique de l'hydrogramme de son origine à nos jours

Les équations fondamentales du « modèle de mélange » ainsi que les hypothèses associées demeurent les mêmes, depuis leur introduction à la fin des années 60 jusque dans des publications récentes : le but est toujours de résoudre ce système d'inconnue I.

Jusque dans les années 1990 les différences dans l'utilisation du Mixing Model d'une étude à l'autre résident principalement dans :

- Le choix des compartiments/composantes de l'écoulement suivis ;
- Le choix des espèces chimiques ;
- Le remplissage de la matrice A des concentrations propres à chaque compartiment (concentrations dites « caractéristiques »).

Ainsi, les premières études telles que celles de (Archer 1967) et de (Pinder, 1969) modélisent les apports par deux écoulements : la nappe profonde, et le ruissellement. L'apport de la subsurface est par conséquent négligé et réparti entre les deux écoulements définis dans des proportions variables selon ses similitudes en termes de concentrations avec les autres écoulements.

Certains auteurs, dans les années 80 décomposèrent l'hydrogramme en termes d'« eau ancienne » (eau du sol du versant et du débit de base du cours d'eau) et d'« eau nouvelle » (eau apportée par la pluie) à l'aide d'isotopes (Hooper & Schoemaker, 1986) et démontrèrent que généralement le débit du cours d'eau lors de l'évènement est alimenté par « l'eau ancienne ». Dans la même période, il a été prouvé que la nappe d'accompagnement n'est pas toujours assez conséquente pour être l'unique source « d'eau ancienne » alimentant le cours d'eau. Cette « eau ancienne » absente du bilan est parfois importante et peut provenir par exemple des nappes perchées initiant l'écoulement de la subsurface. Par conséquent, séparer l'hydrogramme en deux composantes en omettant la subsurface peut être parfois simpliste⁵ et il devient nécessaire de l'ajouter⁶. On constate d'ailleurs au cours du temps une évolution d'études prenant en compte la subsurface pour la décomposition de l'hydrogramme.

Cependant, cette troisième composante se situe à une profondeur comprise entre les deux autres composantes et son fonctionnement diffère beaucoup d'un bassin à l'autre voire même au sein même de celui-ci. Il est donc nécessaire, d'une part pour la vérification des hypothèses mais aussi pour la détermination des concentrations dans les différents compartiments, d'avoir une bonne connaissance générale du bassin et de son hydrogéochimie (types de sols, solubilisation des roches dans les eaux, etc.) afin d'identifier le maximum de différences entre chaque composantes et de déterminer les compartiments et leurs concentrations en différents éléments.

Au début des années 1990, la méthode de mélange connaît un nouveau souffle, Christophersen et Hooper introduisent la méthode End-Mixing-Member-Analysis (EMMA), qui bien que reposant toujours sur les équations de mélange est enrichie d'outils mathématiques et statistiques : les diagrammes de mélange et l'analyse en composantes principales.

⁵ C'est d'autant plus vrai lorsque le but de la décomposition de l'hydrogramme est d'estimer la chimie du cours d'eau : un modèle à deux composantes peut parfois représenter un niveau d'informations insuffisant pour une pollution

⁶ Le nombre d'études de décompositions de l'hydrogramme prenant en compte l'écoulement de subsurface a augmenté considérablement à partir des années 1980

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

Par la suite, deux approches sont proposées dans la littérature:

- Celles dans la continuité du raisonnement des études précédentes considèrent que la contribution de chaque composante de l'écoulement peut être approchée par un traceur qui lui est propre réduisant considérablement le nombre de concentrations à déterminer dans la matrice des concentrations (Pinder, 1969) ; (Gac, 1979) ; (Tardy, et al., 1995) ; (Mul, et al., 2008); El Azzi, Probst 2016).
- Différentes déclinaisons de la méthode E.M.M.A qui ont été décrites dans le paragraphe précédent utilisant une ou plusieurs des outils graphiques et mathématiques à disposition.

Nous décrirons par la suite plus en détails ces deux méthodes : la première que nous appellerons méthode du traceur majoritaire de l'écoulement et la deuxième, la méthode EMMA.

En règle générale, les compartiments choisis pour la décomposition sont 3 couches de profondeur croissante réparties uniformément sur le bassin et donnant naissance aux 3 écoulements définis dans l'état de l'art. Cependant, le formalisme mathématique apporté notamment par la méthode EMMA peut permettre des décompositions supplémentaires, en zones de bassin, pour peu que soit identifiée une signature chimique ou un élément propre à ce compartiment.

Pour notre étude nous définirons les compartiments de manière classique, c'est-à-dire en 3 « couches » de profondeur croissante donnant naissance aux 3 composantes de l'écoulement définies précédemment : Le ruissellement (Hortonien et de saturation), l'écoulement de subsurface proche et l'écoulement de la nappe.

3.2.3 Méthode du traceur majoritaire de l'écoulement

Comme dit précédemment, la méthode repose sur les équations fondamentales du modèle de mélange et est dans la continuité des premières études. Cependant, la méthodologie se base sur une nouvelle hypothèse :

Chaque compartiment participant à l'écoulement possède au moins une espèce chimique ayant une grande affinité avec celui-ci et lui étant quasi spécifique. Cette espèce chimique est considérée comme un traceur naturel de cette composante de l'écoulement. Concrètement, on cherchera ici à utiliser des espèces dont les concentrations C_n ont la plus grande variation d'un compartiment à l'autre. Les hypothèses pour la validité du modèle de mélange restent nécessaires ; par ailleurs, le choix des espèces caractéristiques et de leurs concentrations est toujours délicat.

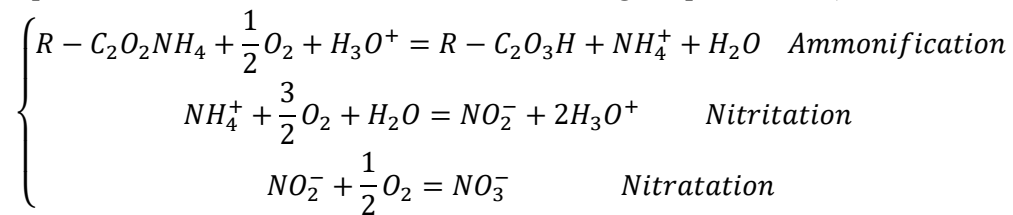
Les processus hydrologiques affectant les 3 compartiments ont été présentés en 2, on justifie ici la différence de composition chimique :

- Soit une lame d'eau tombant à la surface du sol et ne s'infiltrant qu'en partie générant un ruissellement hortonien selon le mécanisme décrit en 2.2.1.1. En fonction de la vitesse à laquelle se déplace le ruissellement et s'il est sur un sol érodable, l'eau arrachera de la matière du sol et les espèces qui y sont adsorbées. Le ruissellement n'étant présent qu'en surface, il ne sera chargé que des espèces présentes dans les premiers centimètres du sol.
- L'eau infiltrée va rencontrer différents horizons du sol comme l'horizon organique riche en humus, proche de la surface et fortement oxygéné. Le milieu est oxydant et favorise une forte biodégradation aérobie de la matière organique

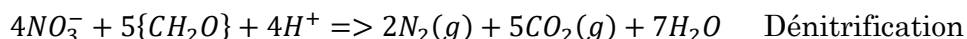
2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

(minéralisation). L'eau s'enrichira de ces minéraux en pénétrant dans cet horizon.

Exemple de minéralisation : Cas de la matière organique azotée (acides aminés) :



- Enfin, l'horizon peu perméable (aquifère) peut faire office d'un filtre efficace pour retenir une partie des éléments chimiques qui ne pourront pas atteindre la nappe. On peut notamment citer le cas de l'argile comme horizon peu perméable agissant comme un filtre à minéraux l'argile faisant partie des sols avec la plus grande capacité d'échange de cations.
- L'eau percolée dans la nappe s'enrichira en minéraux (Ca^{2+} , SiO_2 ...) par dissolution de la roche mère grâce à un temps de contact long avec les roches présentes plus en profondeur (roche mère) (Sigg, et al., 2000). Par ailleurs, la nappe pouvant se situer à des profondeurs importantes l'oxygène y est en quantités limitées, les conditions sont dites anoxiques. En dessous d'un certain seuil d'oxygène le milieu devient réducteur pour différentes espèces comme les nitrates (dénitrification) :



L'hypothèse d'une différence significative de composition chimique entre les 3 compartiments semble donc bien justifiée.

Plusieurs éléments chimiques ont été utilisés dans la littérature, le Tableau 17 en annexe recense les éléments chimiques utilisés dans différentes études et dans quelle composante de l'écoulement leur concentration est la plus élevée.

Comme déjà évoqué en 3.2.1, pour n compartiments il est nécessaire de suivre n-1 traceur(s). Les études recensées dans le tableau expliquent que dans le cas de n compartiments, les groupes de traceurs⁷ retenus pour la conservation de la masse des espèces chimiques sont ceux des écoulements supposés les plus conséquents et les plus éloignés en termes de fonctionnements et de compositions.

La bibliographie recensée montre que ce sont généralement les anions et cations majeurs qui sont utilisées. Pour la nappe on choisit généralement un ion issu de la dissolution de la roche mère dans l'eau, par exemple Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- . Pour le ruissellement, des isotopes (^{18}O , $^{\delta}D$) ou les matières en suspension. Pour l'écoulement de subsurface, cela dépend beaucoup du bassin mais NO_3^- et K^+ sont souvent utilisés.

Dans le cas d'un modèle à 2 compartiments, suivre un traceur de nappe ou de ruissellement peut convenir. Dans la littérature, c'est généralement la nappe qui est choisie car les éléments conservatifs sont en majorité présents dans celle-ci. Dans le cas

⁷ Bien sûr, par la suite il convient de choisir un unique traceur par groupe, le plus adapté pour la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement.

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

d'un modèle à 3 compartiments, les traceurs de l'écoulement de la nappe et du ruissellement sont généralement retenus. Parfois, dans des bassins avec un sol très infiltrant (bassins forestiers) où aucun ruissellement n'est constaté, les chercheurs séparent en deux compartiments : subsurface et nappe profonde (Robson and Neal, 1990) En toute rigueur, on préférera éviter de suivre les traceurs de la subsurface car ils sont difficiles à identifier et à utiliser :

- Très grande hétérogénéité dans leurs concentrations d'une zone à l'autre
- Variation temporelle des concentrations : l'eau du sol sera très vite mélangée avec de l'eau infiltrée lors de l'évènement pluvieux n'ayant pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques mettant à mal l'hypothèse 1 (la nappe profonde de par son volume plus important est moins soumise à cette variation temporelle des concentrations).

Bien que peu utilisés dans la littérature pour la décomposition de l'hydrogramme dans un bassin versant (analyses généralement plus coûteuses en comparaison des ions), les métaux peuvent être utilisés comme traceurs pour différents problèmes environnementaux.

Par exemple le lithium (Kenneth E Bencala 1990) ou encore le strontium (E.Schemmel 2006) ont été utilisés. Nous vérifierons dans la suite de cette étude si certains éléments majeurs et métaux peuvent être utilisés comme traceurs de façon adéquate pour notre problématique de bassins versants anthropisés.

3.2.3.1 Critères généraux à prendre en compte pour le choix des éléments chimiques

a) Caractère conservatif

Nous avons vu que les espèces chimiques nécessitent d'être conservatives afin de pouvoir les utiliser comme traceurs. Cependant, de nombreuses réactions chimiques et équilibres ont lieu dans les milieux aquatiques et ces potentielles transformations au cours de la crue peuvent mettre à mal le caractère conservatif de l'espèce. En effet, la mobilité de l'espèce dépend beaucoup de sa spéciation et une réaction de complexation ou d'adsorption par exemple aura pour conséquences d'immobiliser l'espèce et de sous-estimer l'apport d'une composante de l'écoulement.

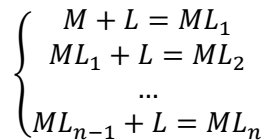
Les principales réactions chimiques ayant lieu dans les milieux aquatiques pouvant influencer le caractère conservatif d'une espèce sont recensées ici :

- Réactions acide-base
La composition des eaux naturelles dépend en grande partie des interactions acides-bases. Par exemple, la solubilité des oxydes, des minéraux carbonatés, silicatés et des métaux dépend de la concentration ionique en H^+ .
- Réactions d'oxydoréduction
Une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons.
Les réactions d'oxydoréduction peuvent être biotiques ou abiotiques. Les formes oxydées ou réduites de certaines espèces chimiques n'ont pas la même mobilité en solution.
- Réactions de complexation

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

De nombreux ligands⁸ sont présents dans les eaux naturelles. Parmi les ligands minéraux on trouve : HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , S^{2-} . Les ligands peuvent aussi être de nature organique.

Soit un système donné contenant un ion métallique M et un ligand L qui peuvent former les complexes ML_1, ML_2, \dots, ML_n les réactions sont :



Les métaux lourds par exemple peuvent former des complexes aqueux avec différents ligands organiques et inorganiques présents dans les eaux souterraines.

Les réactions de complexation sont principalement régies par le pH et le potentiel redox

- Réactions d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou solide.

Ainsi, les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants du sol et les particules solides en suspension et être ensuite désorbées. De tels processus contribuent à établir la concentration en métaux (phase dissoute et particulaire) dans les eaux. Par exemple, les minéraux argileux en suspension, sont des substances adsorbantes et servent à la fois de moyen de transport et de réservoir de métaux. En première approximation, en particulier dans le cas de concentrations faibles l'adsorption peut être illustrée par la relation linéaire suivante :

$$C_s = K_d \cdot C_{aq} \quad (11)$$

Où C_s est la concentration de l'élément de la phase solide, C_{aq} la concentration de l'élément en phase aqueuse et K_d le coefficient d'adsorption ou encore coefficient de distribution. Le coefficient d'adsorption est en général d'autant plus grand lorsque la teneur en matière organique est élevée, du fait de sa forte capacité d'adsorption.

Deux grandes catégories de modes d'adsorption peuvent être distinguées :

- Adsorption par échange d'ions
- Adsorption par formation d'une liaison covalente entre le métal et les groupes -OH terminaux de la surface du solide. C'est le cas de l'argile.

- Réactions de précipitation/dissolution

Une solution aqueuse peut précipiter ou dissoudre une phase minérale, comme le sel NaCl. La tendance à précipiter ou à dissoudre dépend de la saturation de la solution en ions constitutifs de ce sel. Les phases minérales peuvent, sous certaines conditions précipiter et emprisonner des espèces métalliques ou se dissoudre et les relarguer. Ces équilibres peuvent être atteints à des échelles de temps très variable, de l'ordre de l'heure aux milliers d'années (INERIS, 2006).

b) Identification des différents comportements des espèces au cours de la crue

⁸ Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

Pour cerner les différents comportements des espèces chimiques et choisir l'élément chimique qui convient le mieux, on considère les variations de l'espèce et du débit en fonction du temps lors d'une crue.

Les espèces ayant une tendance à la baisse de concentration lors d'une crue ont une affinité avec l'écoulement de nappe puisque c'est elle qui assure le débit de base de la rivière. Par conséquent, lors des crues une composante de l'écoulement d'eau pauvre en ces espèces engendre une dilution.

En revanche, les espèces ayant une tendance à l'augmentation ont une affinité avec le ruissellement ou l'écoulement de subsurface car ces flux ne sont présents que lors des crues (en particulier le ruissellement), ainsi une augmentation de la concentration de certaines espèces chimiques traduit le fait que ces éléments ont été apportés par les écoulements de crue (surface ou proche subsurface).

3.2.3.2 Détermination des concentrations de référence au sein des compartiments

Dans le cas le plus général, pour deux compartiments (nappe et ruissellement). Il n'y a qu'une seule espèce à suivre et la matrice des concentrations de référence devient :


$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ C_{1,nappe} & C_{1,ruissellement} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ concentrations} \\ \text{à déterminer} \end{array}$$

En revanche pour un système de 3 compartiments il devient nécessaire de suivre 2 espèces :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_{1,nappe} & C_{1,ruissellement} & C_{1,subsurface} \\ C_{2,nappe} & C_{2,ruissellement} & C_{2,subsurface} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} 6 \text{ concentrations} \\ \text{à déterminer} \end{array}$$

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

La détermination des concentrations (supposées constantes) des éléments traceurs est délicate.

- 
- Hypothèses simplificatrices**
- Comme dit précédemment, les concentrations du traceur de la nappe peuvent être assimilées aux concentrations du cours d'eau en période d'étiage (Sklash et Farvolden, 1982, (Pinder, 1969)). Cette hypothèse peut être confortée par des analyses chimiques de nappes représentatives du bassin⁹.
 - Concernant la concentration des espèces dans le ruissellement, deux cas de figure se présentent :
 - L'espèce est un traceur du ruissellement (exemple des MES) auquel cas la concentration dans le ruissellement peut s'apparenter à la concentration dans les cours d'eaux temporaires formés lors de la crue. (Pinder, 1969), (Buttle, 1994),
 - L'espèce n'est pas un traceur du ruissellement, l'eau ruisselante ne peut pas s'enrichir de cette espèce au cours de la crue (exemple de la silice, temps de contact trop court), la concentration en cette espèce reste faible et sera celle d'un cours d'eau temporaire, ou, en l'absence de celui-ci d'un échantillon d'eau de pluie (Pinder, 1969), (Buttle, 1994)
 -
 - Concernant la concentration des espèces dans la subsurface, trois cas de figure se présentent :
 - L'espèce est un traceur de la subsurface (rare), auquel cas on prendra la concentration de l'écoulement de subsurface prélevé lors de la crue si le prélèvement est possible.
- Difficultés d'interprétation**
- Si le prélèvement est impossible mais que l'espèce n'est pas un traceur de l'écoulement de subsurface¹⁰
- On peut choisir la concentration dans la nappe-pour la subsurface- si l'espèce est un traceur du ruissellement.
 - On peut choisir la concentration dans le ruissellement –pour la subsurface- si l'espèce est un traceur de la nappe, on prendra la même concentration que pour le ruissellement.

3.2.4 End-Members Mixing Analysis (EMMA)

Dans cette partie nous utiliserons le terme d « End-Members » pour parler des composantes de l'écoulement/compartiments et de leurs signatures chimiques plutôt que de « concentrations caractéristiques ».

La méthode EMMA découlant elle aussi du modèle de mélange, l'approche globale et les hypothèses demeurent les mêmes que pour la méthode du traceur dominant. Nous nous bornerons à décrire les ajouts proposés par la méthode EMMA et leurs intérêts.

Cette méthode a été décrite pour la première fois par Christophersen et Hooper en 1990 sur le bassin de Panola Mountain et reprise par la suite dans de nombreux articles (Burns, et al., 2001) ; cependant elle a été beaucoup moins appliquée dans les bassins versants avec des activités agricoles (Durand & Juan Torres, 1996).

⁹ Il est difficile d'avoir des valeurs fiables dans la nappe si elle n'est pas bien localisée et identifiée

¹⁰ Donc une concentration faible théoriquement

2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES METHODES DE DECONVOLUTION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

On considère que les différences de concentrations des espèces d'un compartiment à l'autre sont moins importantes. Concrètement, un compartiment n'a pas l'exclusivité d'une espèce, et l'on n'est plus « contraint » de trouver le « traceur parfait » pour chaque composante de l'écoulement, on considère « seulement » que chaque composante a une signature chimique qui lui est propre.

Les auteurs introduisent dans un premier temps une notion géométrique de mélange (Christophersen, et al., 1990) pour vérifier au préalable si les hypothèses sur les concentrations dans les compartiments peuvent expliquer mathématiquement les concentrations observées dans la rivière. Par la suite, l'introduction d'une analyse en composantes principales (ACP) (Christophersen & Hooper, 1992) permet de compresser les données. Cette analyse permet, à partir des données, d'identifier le nombre de compartiments nécessaires pour exprimer la variabilité et de préciser leur signature et n'est plus basé uniquement sur la perception que l'on a du système¹¹. La compression des données permet aussi d'utiliser plusieurs éléments chimiques tout en s'affranchissant de la surdétermination du système (auparavant limité à $n-1$).

3.2.4.1 Définition mathématique et capacité des End-Members à décrire le mélange

Considérons le cas de f End-Members ($f \geq 2$), qui se mélangent de façon conservative, sans participer à des réactions chimiques ; le mélange est alors une « combinaison convexe » de ces « End-Members » (Renner, 1993). Un ensemble est dit convexe lorsque pour tout point pris dans cet ensemble, le segment qui les relie est entièrement contenu dans cet ensemble (Figure 14).

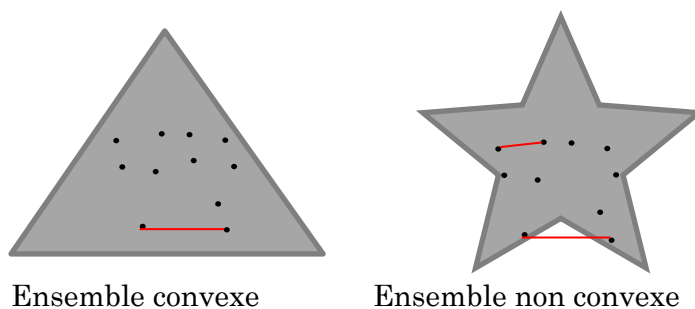


Figure 14 : Notion d'ensemble convexe

La composition chimique de l'eau de la rivière, issue du mélange des différents End-Members évolue au sein d'un mélange convexe. Les extrémités de cet ensemble sont les End-Members. Pour deux End-Members, cet ensemble de mélanges possibles est une partie d'une droite. Pour trois End-Members, l'ensemble est un triangle.

L'ensemble des données décrivant la chimie du cours d'eau doit être convexe, c'est-à-dire les observations au cours de l'évènement pluvieux doivent être comprises dans la figure géométrique. Ces graphiques $C_1 = f(C_2)$ sont appelés « diagrammes de mélange »

Cette notion de convexité est utilisée parfois pour identifier¹² de potentiels End-Members.

¹¹ Toutefois cette perception du système doit rester en « toile de fond » car les résultats, au-delà de devoir être justes mathématiquement doivent être réalistes.

¹² Les End-Members sont identifiés en englobant un maximum d'observations sur le cours d'eau dans un polygone afin de former un ensemble convexe. Les sommets de ce polygone sont les

3.2.4.2 Analyse en Composantes Principales

En 1992 les mêmes auteurs publient un nouvel article sur le même bassin de Panola Mountain en utilisant une Analyse en Composantes Principales (ACP) afin d'exprimer le mélange de façon vectorielle.

L'ACP est une méthode d'analyse multivariée qui consiste à transformer des données d'observations (ici les concentrations à l'exutoire) liées entre elles (corrélées) en de nouvelles variables décorrélées, combinaisons linéaires des anciennes variables. Les axes utilisés pour décrire ces nouvelles variables (dites composantes principales), ou axes principaux sont orthogonaux. Ces axes définissent un nouvel espace U. L'ACP permet de débruiter des données sur les concentrations de plusieurs espèces chimiques et de les compresser, afin d'identifier une signature chimique. On revient au même système d'équations que dans la méthode du traceur majoritaire mais en utilisant les nouvelles variables qui contiennent l'information sur plusieurs espèces.

La notation change cependant car on travaille dans le sous-espace U. Les $U_k(t)$ sont les variables de l'espace U obtenues après projection des concentrations grâce à l'ACP :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n Q_i(t) = Q_{tot}(t) \\ \sum_i^n Q_i(t) * U_{1,i} = Q_{tot}(t) * U_1(t) \\ \dots \\ \sum_i^n Q_i(t) * U_{k,i} = Q_{tot}(t) * U_k(t) \end{array} \right.$$

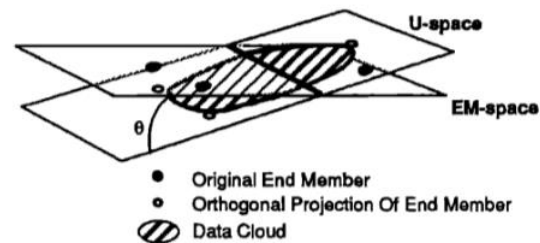


Fig. 1. Three end-members with two-dimensional U space.

L'approche est :

- géométrique car les observations sont représentées dans U selon des directions d'inertie maximale
- statistique car les axes sont définis de manière à expliquer au mieux la variabilité du nuage de données.

Si le mélange se traduit en k End-Members ($k \leq f$) linéairement indépendants, les données pourront être englobées dans k-1 dimensions.

La méthode EMMA sous ses deux formes semble autoriser un nombre de traceurs possibles plus conséquent. Cependant il est toujours nécessaire de vérifier les hypothèses établies précédemment et s'assurer de n'utiliser que les espèces pertinentes dans les différentes méthodes du modèle de mélange.

concentrations dans ces potentiels End-Members. Cette méthode décrite par Renner peut être utilisée lorsque les analyses de terrains sont insuffisantes ou lorsque les horizons prélevés ne sont, pas représentatifs du bassin.

4 Matériels et méthodes

4.1 Matériel et analyses

Les méthodes résumées dans l'état de l'art vont être appliquées au bassin de la Morcille. L'étude du bassin versant de la Morcille par Irstea a débuté à l'automne 1986 afin d'identifier le transfert des pesticides et les phénomènes d'érosion en lien avec les pratiques culturales. Il a en effet été choisi parce qu'il présente des caractéristiques qui le rendent intéressant pour étudier l'impact des activités anthropiques sur la qualité des eaux. En effet, ce bassin a pour particularités d'avoir :

- une dégradation révélée due aux diverses activités anthropiques (la vie piscicole a disparu depuis un certain temps dans ce cours d'eau) (Orquevaux, 2010)
- une vulnérabilité au risque d'érosion
- une part en vigne très importante
- une faible superficie (environ 8 km²).

4.1.1.1 Géographie

Le bassin versant de la Morcille se situe au Nord du département du Rhône, dans le Haut-Beaujolais, entre la bordure orientale du Massif Central et l'extrémité ouest de la vallée de la Saône. Il constitue un sous-bassin de l'Ardières (220 km²) qui se jette elle-même dans la Saône, à proximité de Belleville. La Morcille s'étire sur 9 km, du lieu-dit « Fonds Bateaux », à l'amont de la commune de Villié-Morgon, jusqu'à la confluence avec l'Ardières, à proximité du lieu-dit « le Champ Lévrier » sur la commune de Saint Jean d'Ardières Figure 15¹³.

4.1.1.2 Nature du substrat et des sols

Le substrat est constitué d'un socle cristallin altéré, essentiellement granitique. Les sols sont majoritairement sableux (voire limoneux mais rarement argileux) et érodables (arènes), en général pauvres en matières organiques. Les sols sableux se retrouvent sur le haut des versants et les sols plus argileux dans le fond de vallée.

4.1.1.3 Caractéristiques climatiques :

Le climat est tempéré mais les saisons sont contrastées avec des écarts importants de températures entre l'été (jusqu'à 30°C et plus) et l'hiver (-8°C à -10°C). Les températures moyennes annuelles s'échelonnent de 7°C à 16°C. La pluviométrie annuelle à Villié-Morgon est de 770 mm. La répartition des événements pluvieux est assez régulière l'hiver alors qu'en été, une pluie sur deux est orageuse.

4.1.1.4 Hydrologie de la Morcille :

Son débit varie fortement et peut osciller entre 5 et 700 L/s, voire au-delà. Ce site est caractérisé par des événements hydrologiques importants (crues fortes et rapides) avec

¹³ La plupart des études réalisées sur ce bassin utilisent comme exutoire le site d'étude appelé « les Versauds » réduisant ainsi le champ d'étude à un sous-bassin versant d'une superficie de 4,8 km².

3. MATERIELS ET METHODES

un temps de réponse très court en raison des fortes pentes du bassin. Le lit est rarement à sec.

4.1.1.5 Aménagements hydrologiques :

Afin de lutter contre l'érosion sur les terres agricoles, des structures lourdes ont été mises en place dont un réseau de fossés dense et structuré : présence de rases (ou fossés intra-parcellaires) connectées à des canalisations principales (de type fossé, demi-buse ou buse) dont le but est d'évacuer l'eau depuis la parcelle jusqu'à l'exutoire au cours d'eau.

4.1.2 Stratégie de l'étude

Dans cette étude nous allons utiliser les différentes données à disposition afin d'appliquer les 3 méthodes de décomposition de l'hydrogramme à différents épisodes de crue enregistrés.

Pour appliquer l'ensemble des méthodes, les enregistrements de débits à l'exutoire lors des épisodes pluvieux et les intensités de pluies correspondantes aux épisodes sont nécessaires.

De plus, pour les méthodes de mélange il est primordial de suivre l'évolution des concentrations des espèces chimiques pouvant être utilisées comme traceurs au cours de l'épisode de crue. C'est-à-dire qu'à partir des données disponibles (paramètres majeurs et métaux) il faut trier les traceurs potentiels, selon les critères retenus. Par ailleurs, il convient de décider des compartiments considérés (zones du bassin versant/ « couches de l'écoulement ») et d'arrêter les signatures chimiques de chaque compartiment. Pour cela, une donnée importante est probablement l'analyse ponctuelle de l'eau à l'exutoire du bassin versant. Premièrement, cette donnée est nécessaire pour comparer les différences sur la qualité de l'eau en période de base et pendant la crue. De plus, cette donnée présente deux autres intérêts :

- Si l'on possède un nombre suffisant d'observations on peut construire un espace vectoriel complet décrivant la dynamique globale de la qualité de l'eau à partir de ces observations dans lequel évoluera la chimie du cours d'eau lors des crues pour appliquer la méthode EMMA (Burns, et al., 2001).
- Si certains prélèvements ont été effectués en période de récession importante du cours d'eau, ces analyses représentent la signature chimique moyenne des nappes d'accompagnement du bassin et peuvent constituer, en l'absence d'autres données sur les eaux souterraines un premier pôle pour les méthodes de mélange (Pinder, 1969).

Par la suite, il convient d'effectuer ou d'exploiter des données issues des prélèvements dans les compartiments caractéristiques du bassin. Ces prélèvements doivent être effectués si possible :

- ✓ Dans des cours d'eaux intermédiaires formés lors de l'épisode de crue concerné (ruissellement)
- ✓ Dans l'eau de pluie afin d'estimer le « bruit » causé par l'activité anthropique avant l'arrivée de l'eau à la surface du bassin.
- ✓ Dans la/les différentes eaux souterraines du bassin (subsurface, nappe perchée, profonde... selon la géomorphologie du bassin)

Enfin, étant donné que la seconde partie de notre étude consiste à obtenir des éléments sur la dynamique d'exportation des pesticides, les concentrations en pesticides au cours de la crue considérée doivent être disponibles.

3. MATERIELS ET METHODES

4.1.3 Résolution mathématique des équations

Dans la plupart des articles, le système est résolu par la méthode des moindres carrés. Le package « nls » de R (*non negative least squares*) a été utilisé dans notre étude pour toutes les méthodes utilisant le modèle de mélange.

4.1.4 Présentation du bassin versant de la Morcille et des données disponibles

Le bassin de la Morcille ayant fait l'objet de nombreux suivis et études au cours des dernières années, (Peyrard, 2016), (Orquevaux, 2010), (Rabiet, et al., 2015), la première étape a été de synthétiser les données (Tableau 1et Figure 15) pouvant être utiles dans le cadre de cette étude et de cibler les données manquantes à éventuellement récupérer sur le terrain.

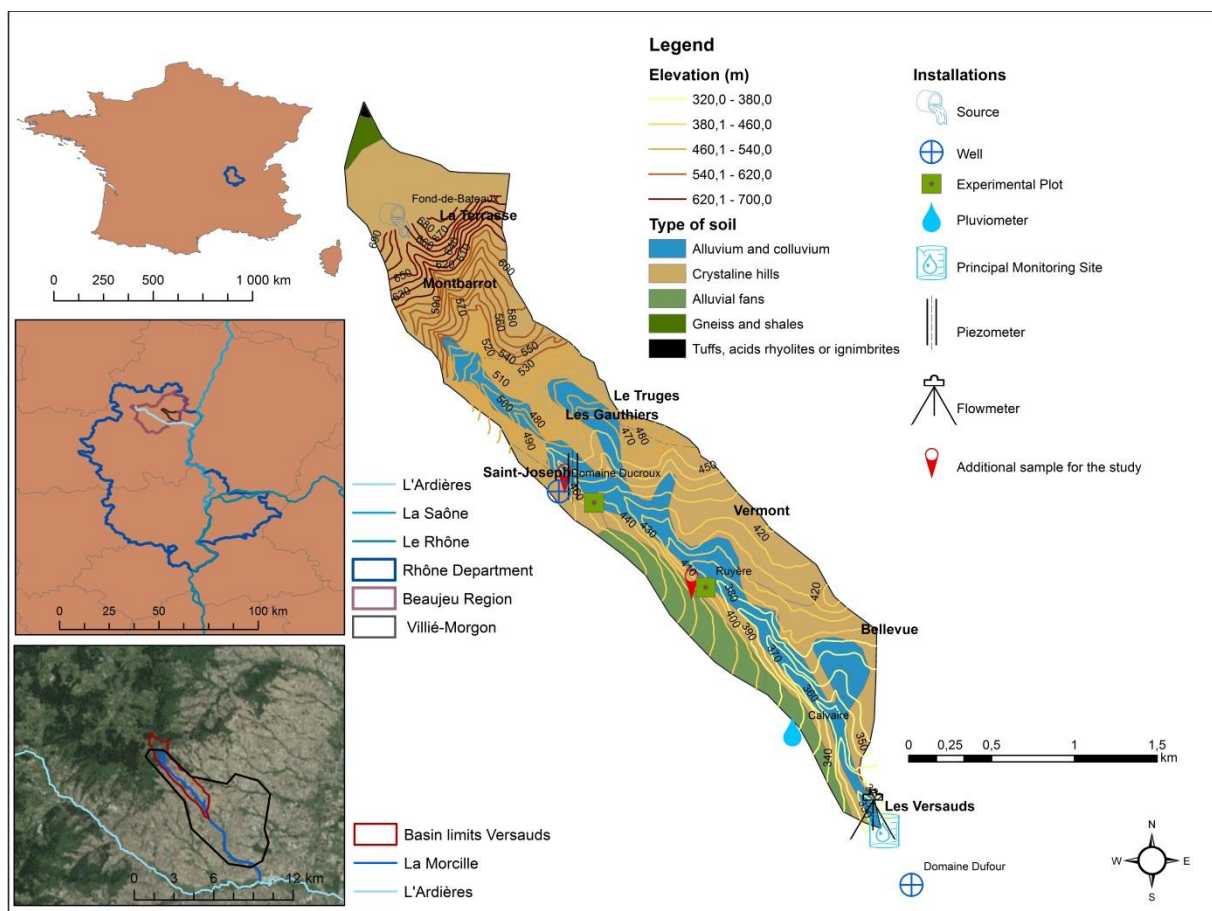










Figure 15 : Carte du bassin versant expérimental de la Morcille et ses installations

3. MATERIELS ET METHODES

Tableau 1 : Résumé des installations et des données à disposition pour cette étude dans le bassin versant de la Morcille et choix des données utilisées

Installations	Données disponibles	Données utilisées
 Source	14 analyses de paramètres généraux, métaux et pesticides de 2008 à 2011. (à l'amont de Saint-Joseph)	
 Puits	3 puits de particuliers : Ducroux, Dufour, Berezhiah (un hors carte plus au sud), 17 analyses de paramètres généraux, métaux et pesticides de 2008 à 2015.	Deux des trois puits, exclu le puits Berezhiah au sud car il n'est pas sur le même bassin versant et a une chimie très différente des nappes du bassin.
 Parcelles expérimentales	Analyses des paramètres généraux et métaux dans la Morcille de 2006 à 2014. Analyse de paramètres généraux et métaux de la subsurface de Ruyères. Analyse de MES de différents ruissellements.	
 Pluviomètres	Chronique des précipitations de 1992 à 2017.	
 Echantillonnage (cours d'eau)	-Prélèvements fractionnés en crue à la station des Versauds en 2007 avec analyses métaux, paramètres généraux, pesticides. -Prélèvements ponctuels de 2004 à 2012 (environ 40 par an). Prélèvements en moyenné pour l'année 2007	
 Piézomètres	Variations de hauteurs de nappes de 2012 à 2016, pas de temps de ½ h. 3 analyses de paramètres généraux en 2012 et 2013 (exception du pH) de l'ensemble des piézomètres de la bande enherbée de saint Joseph.	
 Débitmètre basé sur hauteurs d'eaux	Chroniques des débits de 2002 à 2016	Débits de 2004 à 2011
 Cette étude	2 séries de prélèvements ponctuels des paramètres généraux et métaux dans 2 des piézomètres (2P et PV) et dans la Morcille à Saint Joseph. 1 prélèvement d'eau de pluie sur St-Joseph. 1 prélèvement de ruissellement sur la parcelle expérimentale de Ruyères et St Joseph 1 prélèvement d'eau souterraine sur la parcelle de Ruyères	

La description et disposition des piézomètres est décrite en annexe Figure 36.

5 Résultats

5.1 Travail préliminaire

5.1.1 Sélection des évènements de crue

La prise de données sur la qualité de l'eau pour les évènements de crue utilisés dans notre étude n'était pas destinée à l'application du Mixing Model et à la déconvolution de l'hydrogramme. Nous sélectionnons donc les évènements avec suffisamment de données pour mener à bien notre étude conformément au « matériel et méthodes » présentés en 4.1.2.

Le choix des évènements de crue retenus pour notre étude est présenté Figure 16

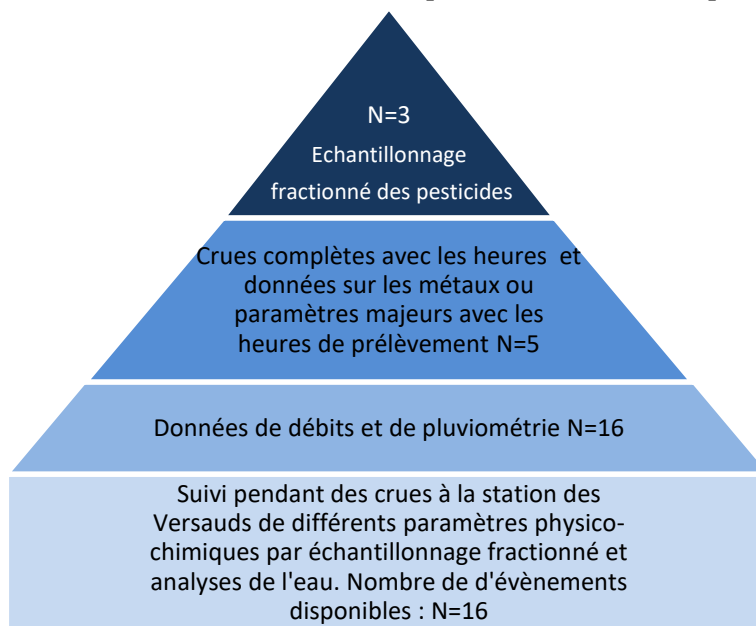


Figure 16: Sélection des évènements de crue pour l'étude

Ainsi, l'étude complète porte sur 2 des 3 hydrogrammes (les plus conséquents) La crue du 01/07/2007 et la crue du 07/08/2007. Ces crues sont les mêmes que celles étudiées dans (Rabiet, et al., 2015).

Néanmoins, la méthode graphique ainsi que les comportements des paramètres majeurs et des métaux seront étudiés sur 5 crues. Leurs caractéristiques sont résumées Tableau 2

4.RESULTATS

Tableau 2: Caractéristique des crues étudiées

	Episode du 26 mai 2007	Episode du 1 juillet 2007	Episode du 2 aout 2007	Episode du 7 aout 2007	Episode du 17 septembre 2007
Débit de base (L/s)					
Avant	14	13	6	4	12
Après	23	20	10	19	35
Débit max(L/s)	62,2	101	68,4	188	336
Pluie cumulée (mm)	13	18,5	13,2	20	36,7
Durée de l'évènement (temps de base)	10h	13h	5h	8h	10h
Intensité horaire max (mm/h)	4,26	4,43	6,50	5,94	11
Chimie : nombre de prélèvement analysés /nombre de prélèvement total					
Paramètres généraux	38/38	0/30	28/28	6/33	12/12
Chimie métaux	38/38	30/30	28/28	33/33	12/12
Phytopsanitaires	38/38	30/30	0/28	33/33	12/12 (mais 100% <LQ)

5.2 Comparaison des différentes méthodes de décomposition de l'hydrogramme.

Les pourcentages de participation des différentes composantes à la crue pour les deux évènements les plus importants (01/07/2007 et 07/08/2007) ainsi que leurs coefficients de ruissellement au pic de crue sont recensés en Tableau 3. Les résultats sont détaillés dans la suite du chapitre 5.

4.RESULTATS

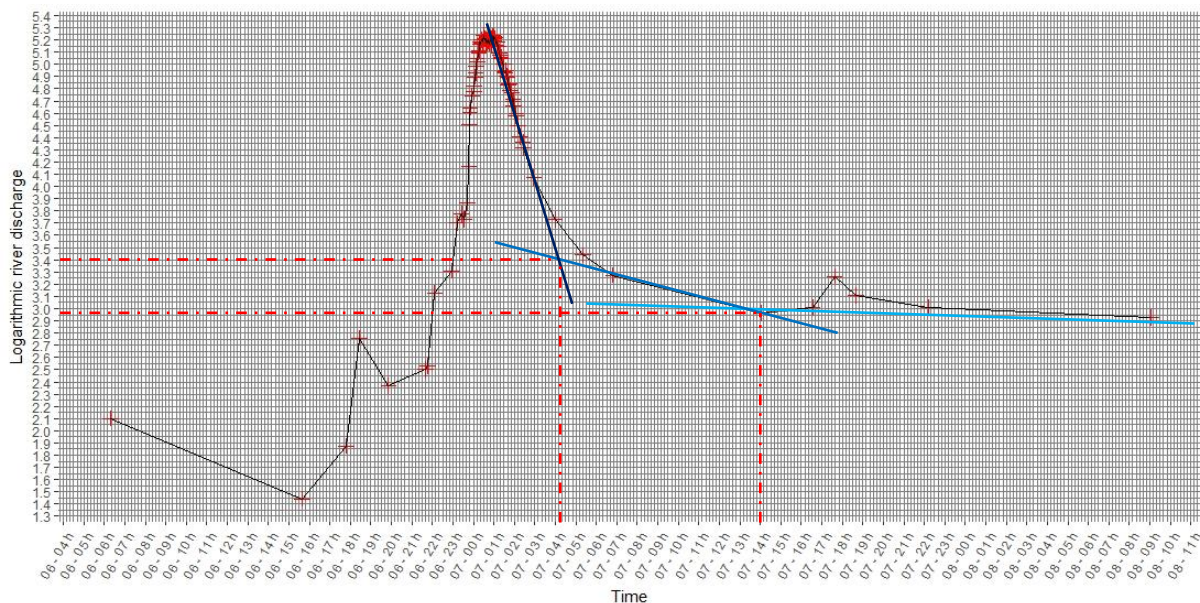
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des participations à la crue des différentes composantes de l'écoulement selon les différentes méthodes de déconvolution de l'hydrogramme

Evènement		Méthode graphique	Méthode du traceur majoritaire	Méthode EMMA
01/07/2007	Ruissellement	13%	6%	34%
	Écoulement de subsurface	20%	27%	23%
	Nappe	67%	67%	43%
	Coefficient de ruissellement au pic de crue	0,62	0,31	0,31
07/08/2007	Ruissellement	44%	10%	17%
	Écoulement de subsurface	18%	42%	28%
	Nappe	38%	48%	55%
	Coefficient de ruissellement au pic de crue	0,81	0,27	0,21

5.3 Méthode hydrologique

Les données sur le niveau de la nappe fournies par les piézomètres n'existent pas pour les crues de l'année 2007. On utilisera donc la méthode dite « simplifiée ».

Après passage en logarithme népérien, les tangentes de récessions des différents écoulements ont été identifiées sur les 5 hydrogrammes. Un exemple du tracé des tangentes est décrit Figure 17



4. RESULTATS

Figure 17 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme ln(débit) de l'épisode du 7 août 2007

Après construction graphique et passage des récessions en exponentielles on obtient les hydrogrammes décomposés, les 3 autres crues sont présentées en Annexes 10.9

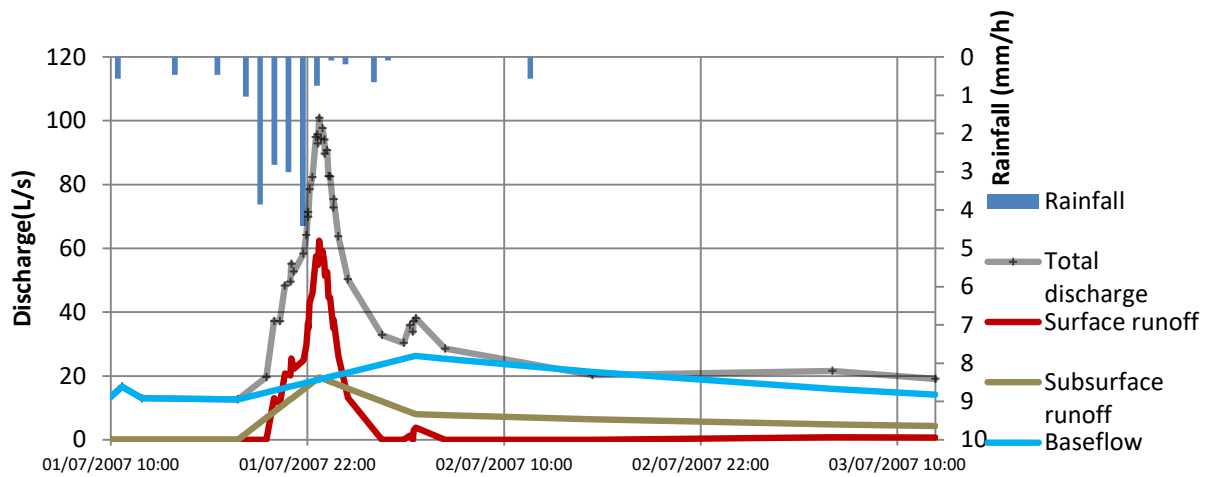


Figure 18 : Hydrogramme de l'évènement du 1 juillet décomposé par analyse de la récession

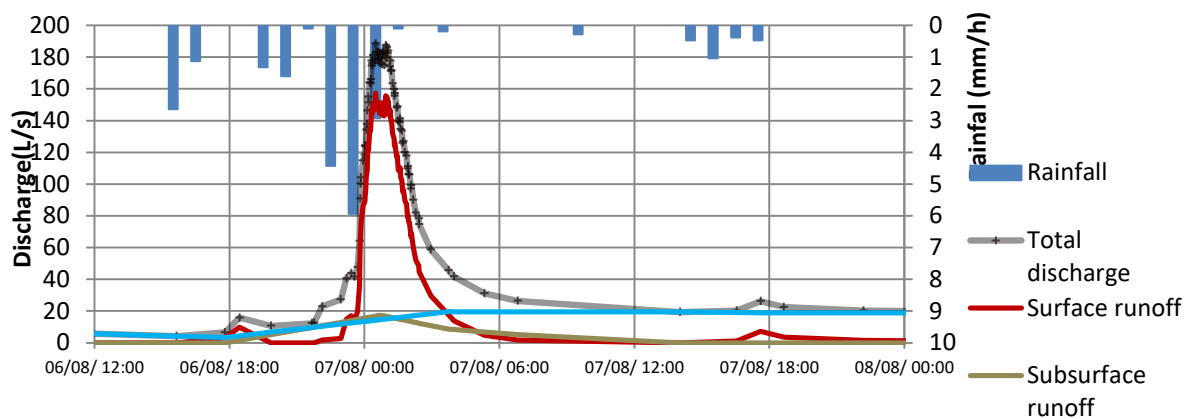


Figure 19 : Hydrogramme de l'évènement du 7 août décomposé par analyse de la récession

Le Tableau 4 recense les coefficients directeurs des récessions des différentes crues.

4.RESULTATS

Tableau 4°: Synthèse des coefficients directeurs des tangentes correspondant aux récessions de chaque composante de l'écoulement pour les différents épisodes pluvieux

Coefficient directeur des tangentes $10^{-3}min^{-1}$	Episode du 26 mai 2007	Episode du 1 juillet 2007	Episode du 2 aout 2007	Episode du 7 aout 2007	Episode du 17 septembre 2007
Ruissellement	-4,870 -5,510	-6,633	-5,153	-10,62	-10,19 -9,584
Subsurface+nappe	-0,2585 -1,346	-0,6245	-1,053	-0,716	-1,102
Nappe	-0,01264	-0,3264	-0,1576	-0,0430	-0,2481

On constate que les coefficients directeurs pour le ruissellement sont tous du même ordre de grandeur et très important en comparaison des autres composantes confirmant la présence d'écoulements très rapides sur le bassin. Les coefficients de récession les plus élevés sont ceux pour lesquels le débit est le plus important.

L'identification de la subsurface est moins satisfaisante : par exemple, l'épisode du 26 mai présente globalement des pas de temps plus longs¹⁴ il a été plus difficile d'identifier la deuxième tangente (subsurface+nappe) .

La tangente retenue possède un coefficient directeur élevé en valeur absolue menant à une surestimation de cette récession lors du passage en exponentielle. Cependant, l'ordre de grandeur est le même comparé aux autres évènements. Dans le même temps le coefficient directeur de la tangente de la nappe est faible : $-1,264.10^{-5}min^{-1}$ soit un ordre de grandeur en dessous des autres probablement car plusieurs millimètres de pluie continuent de tomber et de soutenir le débit . La part de la subsurface découlant de la différence entre (subsurface+nappe) faible sur cet évènement d'une part et nappe élevée de l'autre résulte en une composante de subsurface tarie avant le ruissellement ce qui est physiquement difficile à interpréter étant donné que le ruissellement est un écoulement plus rapide.

On constate aussi beaucoup de disparités sur le coefficient de récession de la nappe. Une hypothèse pourrait être que le coefficient de récession soit important dans le cas où l'eau de pluie soit réellement parvenue à s'infiltrer jusque dans la nappe et donc que celle-ci initie une décroissance importante après la pluie. En revanche, un évènement sans recharge de la nappe entrainerait peu de changements au niveau de la récession de celle-ci. Les évènements aux récessions de nappe les plus importantes (1 aout et 17

¹⁴ Les données sont acquises à pas de temps variables dépendants du débit, l'épisode du 26 mai ayant un débit faible, l'intervalle entre deux acquisitions s'en retrouve allongé.

4. RESULTATS

septembre), sont, de par leurs caractéristiques¹⁵ susceptibles d'avoir eu une recharge de la nappe plus conséquente :

Globalement, la décomposition graphique de l'hydrogramme peut donner une première idée du comportement des différentes composantes lors d'une crue, mais on constate plusieurs incohérences et faiblesses :

- Dans le cas de petites crues le pas de temps entre deux mesures de débit est réduit rendant difficile l'identification des tangentes ;
- Certains hydrogrammes montrent un ruissellement se tarissant moins vite que l'écoulement de subsurface proche (événements du 26 mai et 2 août) ;
- Une participation du ruissellement au débit de parfois plus de 75% à certains instants (événement du 7 août).

5.4 Choix des traceurs majoritaires pour chaque compartiment

Il s'agit ici d'éliminer les espèces chimiques ne réunissant pas les critères pour être utilisées comme traceurs dans cette étude : non quantitatives (pas toujours quantifiées dans l'eau), non conservatives. Par la suite on identifie d'éventuelles espèces dont les concentrations dans les compartiments résultent de pollutions non quantifiables rendant ces espèces exceptionnellement inadéquates pour l'étude. Aussi, ce travail préalable est nécessaire pour toutes les méthodes basées sur le modèle de mélange.

5.4.1 Approche quantitative

Certaines espèces sont présentes en concentrations trop faibles, parfois en dessous de la limite de quantification. Elles ne fournissent alors pas de valeur utilisable pour notre étude. Si ces non quantifications sont trop fréquentes, l'espèce doit être éliminée. • Par ailleurs, les espèces aux concentrations proches de la limite de quantification ont de plus fortes incertitudes analytiques et doivent aussi être éliminées. Les Tableau 5 et Tableau 6 recensent la fréquence de non quantification de chaque élément dans les eaux de la Morcille à la station des Versauds pour chaque crue étudiée. Si l'espèce possède une fréquence de non quantification supérieure à 1/3 ou une valeur moyenne inférieure à 2 fois la limite de quantification dans plus d'un événement elle est exclue.

¹⁵ Temps de base plus important, pluies plus soutenues dans le temps

4.RESULTATS

Tableau 5: Elimination des anions/cations et paramètres majeurs non quantitatifs dans les échantillons d'eau de la Morcille à la station des Versauds

Paramètres majeurs									
Anions, cations et conductivité	Limite de quantification en mg/L	Fréquence de non quantification			C _{moy} >> 2 × LQ non respectée en rouge			Espèces retenues	
		Vert : FNQ=0	Orange : FNQ<1/3	Rouge : FNQ>1/3	5 × LQ >> C _{moy} >> 2 × LQ en orange	(C _{moy} /LQ indiqué dans les cases)			
		26/05/07	02/08/07	17/09/07	26/05/07	02/08/07	17/09/07		
Conductivité								Conductivité	
MES	8	12/38						MES	
Cl ⁻	1							Cl ⁻	
SO ₄ ²⁻	1							SO ₄ ²⁻	
PO ₄ ³⁻	0,03			2/12				PO ₄ ³⁻	
Mg ²⁺	1					4,4		Mg ²⁺	
Na ⁺	1							Na ⁺	
Ca ²⁺	4						4,9	Ca ²⁺	
K ⁺	1					3,76		K ⁺	
NH ₄ ⁺	0,02	19/38			1,73		4,29	NH ₄ ⁺	
NO ₂ ⁻	0,02	6/38	2/28	1/12	2,18	3,25	1,5	NO ₂ ⁻	
NO ₃ ⁻	1			10/12			1,04	NO ₃ ⁻	
HCO ₃ ⁻	30					2		HCO ₃ ⁻	

Tableau 6 : Elimination des métaux non quantitatifs dans les échantillons d'eau de la Morcille à la station des Versauds

Métaux												
Métaux	Limite de quantification en µg/L	Fréquence de non quantification					C _{moy} >> 2 × LQ non respectée en rouge					Espèces retenues
		Vert : FNQ=0	Orange : FNQ<1/3	Rouge : FNQ>1/3	5 × LQ >> C _{moy} >> 2 × LQ en orange	(C _{moy} /LQ indiqué dans les cases)						
		26/05	02/08	17/09	07/08	01/07	26/05	02/08	17/09	07/08	01/07	
Al	5,0	11/38					1,9			3,5	3,4	Al
Cu	0,05											Cu
Fe	0,5											Fe
Li	0,05											Li
As	0,05											As
B	2,0											B
Cr	0,05									4,8	3,62	Cr
Co	0,10		22/28			28/30		1	4,2	4	1	Co
Ni	0,05				29/32	1/30				<1	2,4	Ni
Zn	0,5	13/38	3/28		3/32	11/30	2	1,1		1,3	<1	Zn
Rb	0,05											Rb
Sr	0,5											Sr
Mo	0,05									4,3	3,4	Mo
Cd	0,01				1/10	2/30	1	1,5	2,7	1,3	1	Cd
Ba	5,0											Ba
Pb	0,10	28/38				1/30	1,8	3		1,35	2,5	Pb
U	0,10						2,9	3,4	3,2	2,2	2,7	U
Ag		38/38	28/28		32/32	30/30	0	0		0	0	Ag

HCO₃⁻ respecte les critères mais n'a été suivi que pour une crue on ne peut s'en servir et a été lui aussi exclu.

Finalement, les paramètres suivants ont été retenus en 1 ère étape pour les majeurs :

4. RESULTATS

Conductivité, MES, Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et NO_3^- ¹⁶

Pour les éléments traces métalliques : *Al, Cu, Fe, Li, As, B, Cr, Ni, Rb, Sr, Mo, Ba, U*

5.4.2 Approche qualitative : élimination des espèces potentiellement non conservatives

Il s'agit d'évaluer si les potentielles réactions chimiques évoquées en 3.2.3.1 a), notamment les réactions acides-bases et redox ne mettent pas à mal la conservativité des éléments chimiques préalablement retenus.

Pour identifier le caractère conservatif d'un élément on peut s'aider des diagrammes de Pourbaix, appelés aussi « diagrammes potentiel-pH ». Ces diagrammes, en coordonnées E-pH indiquent les domaines de prédominance (ou d'existence dans le cas des espèces solides) des différentes formes d'un élément. Ainsi, le premier paramètre à regarder est la variation du pH au sein du bassin de la Morcille.

La Figure 20 illustre une variation faible du pH sur la Morcille :

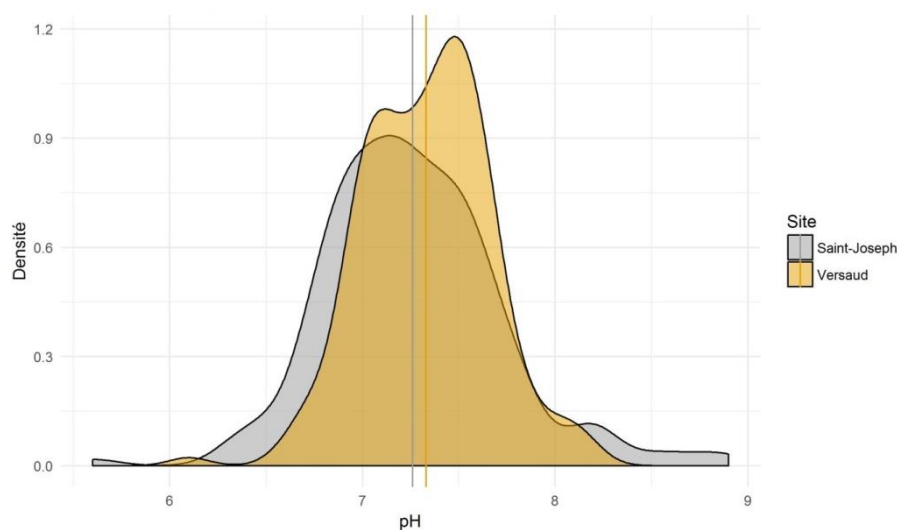


Figure 20 : Distributions du pH de la Morcille au point amont et point aval de 2004 à 2010

La courbe de distribution nous indique que le pH varie peu au cours du temps : en effet, une majorité de valeurs sont comprises entre 6,6 et 7,8 sur une durée de 6 ans. Spatialement, les distributions de pH des deux sites sont presque superposables avec des moyennes très proches et une légère tendance du pH à augmenter de l'amont vers l'aval. De plus, nous avons reporté dans le Tableau 7 les mesures de pH dans les différents compartiments prélevés : Source Morcille, puits, piézomètre vigne, ruissellement(s), subsurface Ruyère, eau de pluie.

¹⁶ L'évènement du 17/09/07 possède une concentration en nitrates 10 sur 12 fois en dessous de la LQ. Les nitrates n'ont donc bien sûr pas utilisés comme traceur pour cet évènement. Cependant, leur utilisation récurrente dans la littérature et leur concentration bien au-dessus des prérequis durant les autres évènements étudiés nous pousse à les retenir au cours de cette étape préliminaire.

4. RESULTATS

Tableau 7 : pH des différents compartiments du bassin de la Morcille

Compartiment	Source Morcille (n=14)	Puits (n=14)			Nappe profonde piezovigne (n=2)	Ruisselleme nt n=2	Subsufface (n=1)	Rivière en période d'étiage	Eau de pluie n=1	
		Ducroux	Dufou r	Berezia t						
pH	Moyenne	6,4	6,3	6,5	6,6	6,0-6,1	7,5-7,6	6,7	7,4	6,7
	Médiane	6,4	6,2	6,5	6,6				7,4	
	Ecart-type	0,26	0,16	0,17	0,16				0,26	

L'intervalle de pH sélectionné pour les eaux de la Morcille est donc compris entre 6 et 8 toutes périodes confondues avec une marge confortable.

Le second paramètre à considérer est le potentiel redox. On admet que dans les eaux naturelles le potentiel redox est compris entre -0,2 et 0,2 V y compris en nappe.

Les intervalles ayant été déterminés, on peut, à l'aide des diagrammes de Pourbaix vérifier si les espèces chimiques sont susceptibles de passer d'une forme solide à dissoute ou inversement au cours de l'évènement pluvieux, en fonction des variations observées de pH et de potentiel redox.

La Figure 21 illustre la méthodologie pour le lithium, le fer et le chrome :

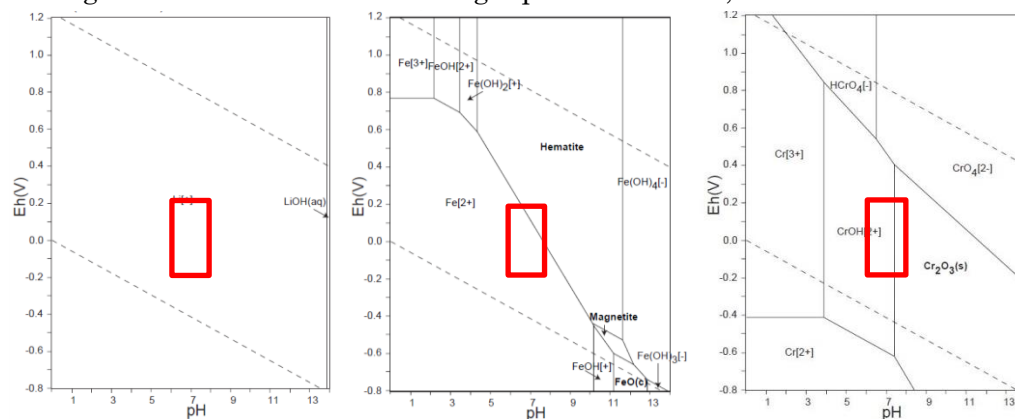
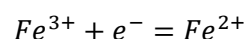


Figure 21 : Diagrammes de Pourbaix du lithium, du fer et du chrome et délimitation du domaine de potentiel redox-pH des eaux de la Morcille (rectangle rouge). D'après (Takeno, 2003).

En ce qui concerne le lithium (et beaucoup d'autres espèces), sa forme physico-chimique (ion hydraté) n'évolue pas dans le domaine de potentiel pH des eaux du bassin de la Morcille.

Dans le cas du chrome et du fer, d'après les diagrammes de Pourbaix un changement de spéciation et de phase de l'espèce est possible (cation-solide précipité).

Suite à cette analyse qualitative le fer et le chrome ont été exclus. L'exclusion du fer est confirmée par des considérations de terrain, en effet dès 2 mètres de profondeur le sol présente des traces d'hydromorphie et le fer est gris indiquant qu'il est déjà sous forme réduite selon l'équation :



Il faut toutefois être conscient que les diagrammes de Pourbaix donnent des informations sur le caractère thermodynamique de la réaction (favorisée ou pas) mais aucune sur la cinétique de la réaction. Certains équilibres sont atteints à l'échelle de la minute tandis que d'autres le sont à l'échelle de milliers d'années. Ainsi, certaines réactions peuvent être suffisamment lentes à l'échelle d'une journée pour faire

4. RESULTATS

l'hypothèse du caractère conservatif lors d'un évènement de crue sur le bassin de la Morcille.

5.4.3 Choix des groupes de traceurs et détermination des concentrations caractéristiques

5.4.3.1 Compartiments suivis sur le bassin de la Morcille et critères attendus des différents traceurs

Comme il a déjà été évoqué en 3.2.3, seuls 2 traceurs sont nécessaires pour 3 compartiments. Généralement, le choix le plus adéquat est de prendre un traceur parmi le groupe des espèces caractéristiques de la nappe et le second parmi le groupe des espèces caractéristiques du ruissellement. Ce choix est d'autant plus justifié qu'il y'a des écoulements rapides importants sur ce bassin et que l'apport de la subsurface n'est pas encore bien connu.

Des prélèvements supplémentaires ont été nécessaires, d'une part pour identifier avec plus de précision la composition chimique de la subsurface et du ruissellement (1 prélèvement préexistant pour la subsurface, 0 pour le ruissellement jusque-là à part pour les MES). D'autre part, pour connaître avec plus de précision la composition en métaux de la nappe de Saint Joseph. Le Tableau 8 recense les critères attendus des potentiels traceurs pour les différents compartiments choisis.

Tableau 8 : Critères attendus des potentiels traceurs résumés d'après l'état de l'art

Composante de l'écoulement	Critères de choix de l'espèce	
Nappe	Physico-chimique	Peu adsorbable. Mobile Espèces issues de la solubilisation de la roche-mère, dites « contrôlées géochimiquement » Ex : Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+}
	Hydrologiques	Espèces présentant une baisse de concentration dans le cours d'eau avec la crue et une concentration haute aux périodes de récession
Ruissellement	Physico-chimiques	Adsorbables sur la matière érosive, ou matière érosive elle-même. Ex : MES, Cu
	Hydrologiques	Espèces présentant une concentration faible dans le cours d'eau avant la crue et avec un pic de concentration généralement corrélé avec le pic de crue

Quelques exemples de ces tendances sont illustrés graphiquement Figure 22 et Figure 23.

4. RESULTATS

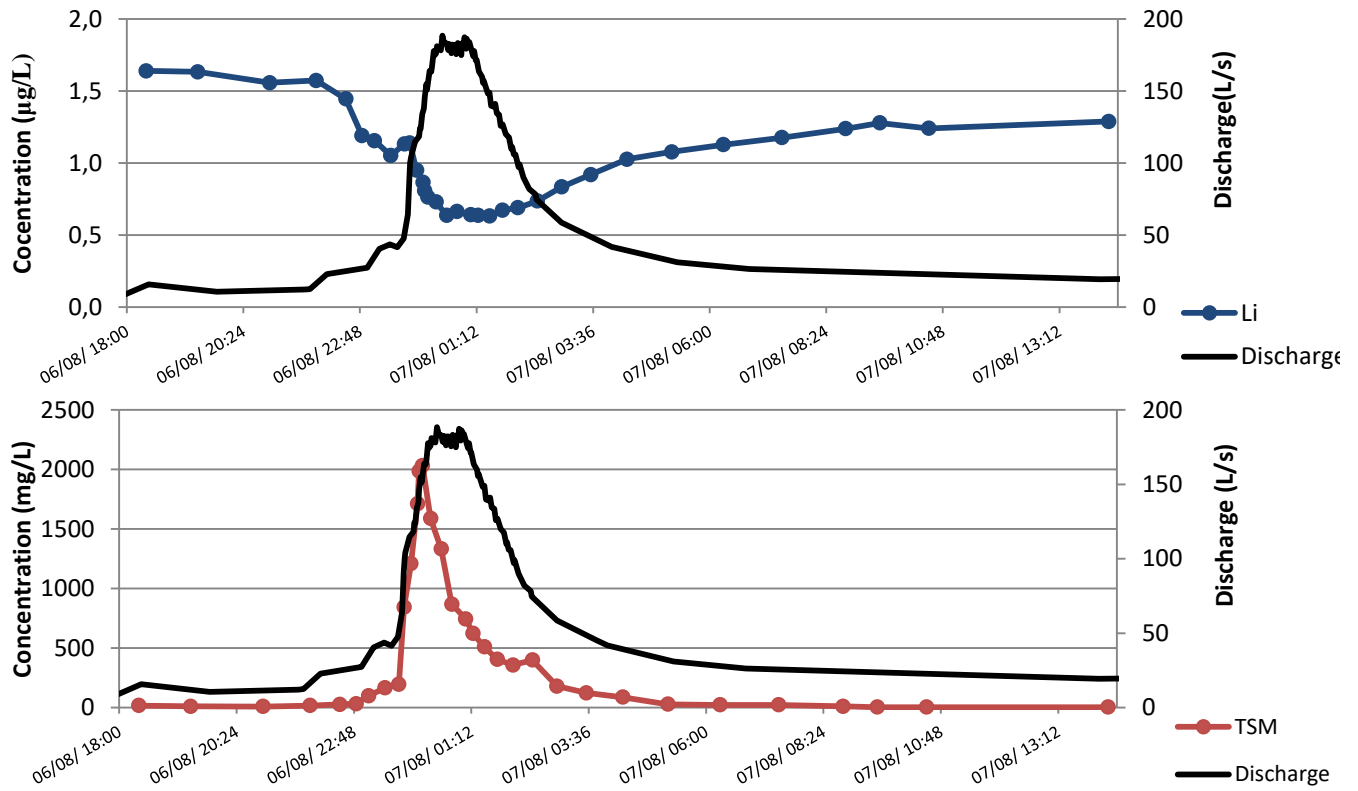


Figure 22 : Evolutions des concentrations en Lithium et MES au cours de la crue du 07/08/2007

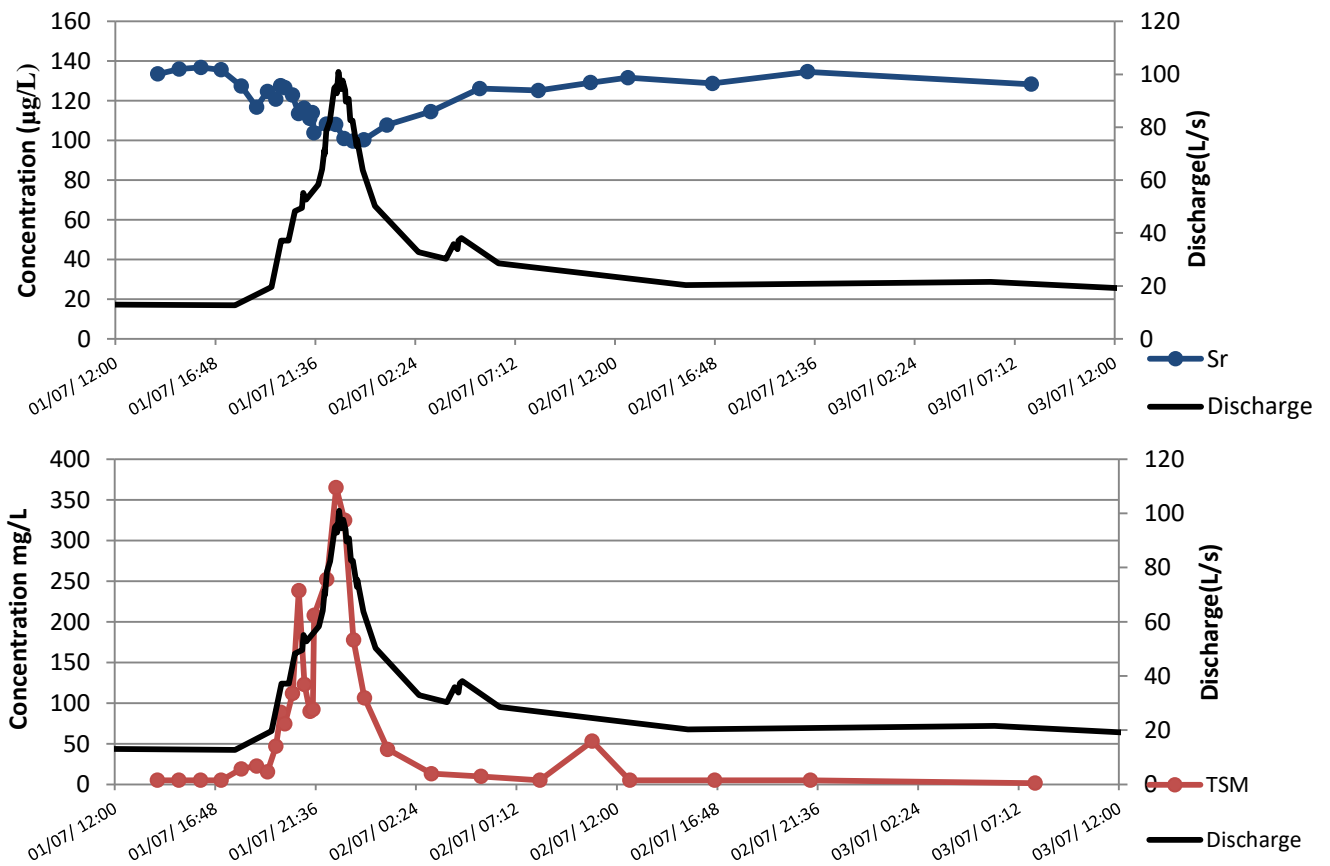


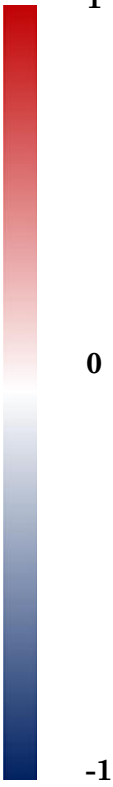
Figure 23 : Evolutions des concentrations en Strontium et MES au cours de la crue du 01/07/2007

4.RESULTATS

On observe que comme attendu les MES augmentent très rapidement au début de la crue tandis que le strontium ou lithium par exemple diminuent sensiblement pour remonter par la suite en fin de crue. Les corrélations entre le débit et les concentrations des différentes espèces au cours de la crue sont recensées dans le Tableau 9. Ces corrélations permettent de constater plus rapidement les tendances pour trier les éléments de manière systématique, et de juger si ces tendances sont généralisables sur l'ensemble des crues. Les espèces ont une corrélation croissante avec le débit du bas vers le haut

Tableau 9: Corrélations entre les concentrations en espèces et les débits des différents épisodes pluvieux. Corrélations significatives en gras pour $\alpha=0,05$

Evènements	26/05/2007	02/08/2007	07/08/2007	17/09/2007
Espèces	n=38	n=38	n=6<n<34	n=13
Nombre d'échantillons	n=38	n=38	n=6<n<34	n=13
Matières en suspension	0,92	0,79	0,82	0,69
Cuivre	0,26	0,44	0,88	0,69
Aluminium	0,65	0,56	0,34	0,67
Potassium	0,71	0,35	0,99	0,82
Bore	0,15	0,35	0,57	0,30
Phosphates	0,38	0,34	0,94	-0,41
Rubidium	0,27	0,42	0,53	-0,11
Molybdène	0,50	0,36	0,87	-0,67
Arsenic	-0,63	-0,32	0,35	0,04
Nitrates	-0,04	0,43	-0,25	-0,76
Uranium	0,21	0,58	-0,81	-0,65
Sulfates	-0,28	0,45	-0,86	-0,55
Calcium	-0,77	0,08	-0,98	-0,47
Conductivité	-0,63	0,09	-0,99	-0,65
Baryum	-0,75	-0,15	-0,77	-0,49
Strontium	-0,77	-0,04	-0,82	-0,64
Chlore	-0,59	0,02	-0,98	-0,75
Magnésium	-0,88	-0,09	-0,81	-0,69
Sodium	-0,90	-0,02	-0,99	-0,71
Lithium	-0,85	-0,54	-0,85	-0,73



On constate 3 types de réponses des dynamiques de concentration pendant les crues :

- Les éléments aux corrélations négatives fortes avec le débit, c'est le cas de $Li, Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, Sr, Ba, Conductivité$ et Ca^{2+} . Ces éléments semblent former le groupe des espèces majoritaires dans la nappe.
- Les éléments aux corrélations positives plus ou moins importantes avec le débit, c'est le cas de MES, Cu, Al, K^+, B et Rb . Ces éléments semblent former le groupe des espèces majoritaires du ruissellement et/ou de la subsurface
- Les éléments aux corrélations très différentes d'un évènement à l'autre, c'est le cas de $SO_4^{2-}, U, NO_3^-, As, Mo, PO_4^{3-}$. Ces corrélations généralement faibles peuvent

4. RESULTATS

s'expliquer par la présence de ces éléments en quantités significatives dans tous les compartiments du bassin. De plus, le comportement de ces espèces semble différent d'un évènement à l'autre, en particulier pour le 2 aout ce qui peut s'expliquer par une variation des concentrations en ces éléments dans les compartiments entre 2 évènements de crue.

5.4.3.2 Confrontations avec les analyses: cas des anions/cations

a) Nappe

Les données sur les prélèvements ponctuels effectués dans les eaux de surface de la Morcille au site des Versauds de 2004 à 2011 en périodes de récessions prolongées¹⁷ du débit ont été sélectionnées et moyennées. A ces périodes le cours d'eau n'est alimenté en théorie que par la nappe. Ces analyses physico-chimiques permettent d'approcher les concentrations des nappes de la Morcille pour les cations/anions¹⁸ et les métaux.

Cependant, parmi les dates retenues, l'eau de la rivière n'est peut-être pas complètement alimentée par la nappe mais aussi par de la subsurface résultant déjà en un mélange et une possible sous-estimation des concentrations des espèces caractéristiques de la nappe. Ces concentrations des anions et cations majeurs dans la Morcille à la station des Versauds ont été confrontées aux concentrations des prélèvements dans les piézomètres de Saint Joseph et les puits de deux particuliers dans la Figure 24.

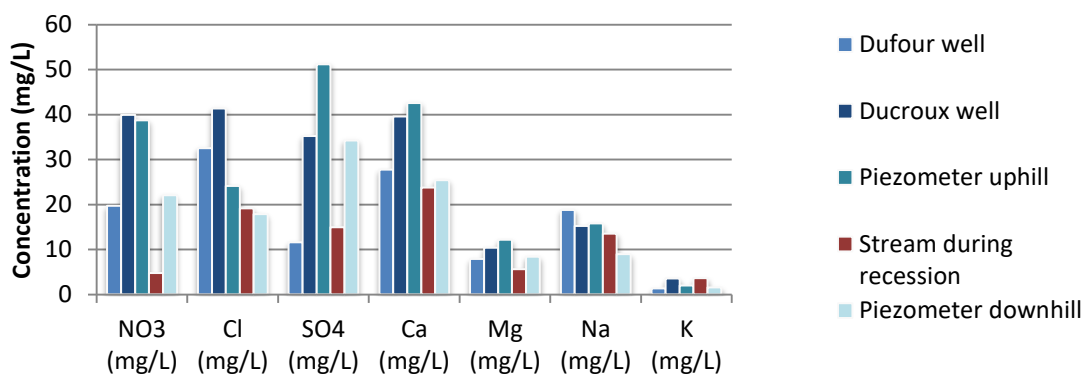


Figure 24 : Confrontation des valeurs moyennes de concentrations des anions et cations majeurs des eaux souterraines de la Morcille (piézomètres de Saint-Joseph et puits) et eaux de surface en récession (Station Versauds) (Cf. Tableau 1 et Figure 15)

Les concentrations dans la rivière en récession des anions et cations dits contrôlés « géochimiquement » sont souvent encadrées par les concentrations des piézomètres amonts et aval.

Les concentrations de ces espèces chimiques sont plus élevées dans les puits des particuliers que pour le cours d'eau en récession. Cependant, la proportion entre les différents éléments est semblable dans le cours d'eau en récession et dans les

¹⁷ Et sans apport de pluie significatif

¹⁸ Les phosphates n'ont été prélevés que deux fois dans les piézomètres dont une fois à une concentration inférieure à la LQ. Ils ont donc été retirés

4.RESULTATS

piézomètres qui ont cependant des concentrations plus élevées ce qui semble confirmer l'hypothèse de l'apport d'une composante « diluante » (subsurface et /ou source qui semble avoir une signature chimique proche) au débit, même en récession résultant déjà en un mélange et une sous-estimation des concentrations des espèces caractéristiques de la nappe.

Les puits ainsi que les piézomètres sont en revanche plus riches en nitrates, sulfates que le cours d'eau. Ces différences de concentrations pourraient s'expliquer par une activité biologique plus importante dans le cours d'eau en récession.

Utiliser les concentrations du cours d'eau en période de récession pour la signature chimique de la nappe semble valide dans le cas de la Morcille pour les espèces les plus conservatives (Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+}).

Nous avons donc décidé, pour la méthode du traceur majoritaire, que la concentration caractéristique de la nappe est la moyenne du cours d'eau en récession avec les 2 groupements de piézomètres de Saint Joseph. En effet, beaucoup de doutes demeurent sur la nature des nappes captées par les différents puits et il est préférable de les écarter. Le Tableau 10 recense la concentration moyenne de chaque espèce et son écart-type standard au sein des 3 sous-compartiments puis la moyenne arithmétique entre ces 3 sous-compartiments. Nous observons une variation généralement faible ($RSD < 35\%$) des concentrations au cours du temps pour un même compartiment et aussi entre les moyennes pour les 3 compartiments dans la plupart des cas, excepté pour le potassium et les nitrates.

Tableau 10°: Concentrations moyennes caractéristiques des nappes souterraines de la Morcille et variation observée (RSD)

Espèces		Conductivité	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	NO_3^-
Concentration choisie nappe (mg/L)		292 μ S/cm	12,8	31,0	8,7	33,4	21,0	2,4	21,8
RS D	Piezo Amont 1P+4P n=7	6,4%	20,2%	4,9%	2,9%	7,3%	3,7%	15,0%	8,4%
	Piezo Aval 2P+5P n=10	3,0%	13,5%	5,2%	8,6%	7,8%	16,8%	94,3%	29,9%
	Cours d'eau en récession 10<n<27	28,0%	33,0%	32,5%	34,4%	31,4%	15,2%	47,5%	52,1%
RSD entre les concentrations des 3 sous compartiments		32,3%	33,0%	32,5%	34,0%	29,4%	15,2%	45,2%	77,7%

b) Ruissellement

Deux prélèvements et analyses de ruissellements ont été effectués 07/06/2017 après l'évènement du 06/06/2017¹⁹ sur la parcelle de Saint-Joseph et celle de Ruyères (Tableau 11).

¹⁹ 4,615 mm de pluie tombés, intensité maximale de 3,3 mm/h

4. RESULTATS

Tableau 11°: Analyse anions/cations de deux ruissellements du bassin de la Morcille

Espèces	Conductivité	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	PO_4^{3-}	NO_3^-
Concentration ruissellement St-Joseph (mg/L)	188 μ S/cm	2,8	25,3	2,2	25,9	6,8	5,6	1,80	3,0
Concentration ruissellement Ruyères (mg/L)	199 μ S/cm	9,4	12,6	2,9	31,4	1,4	5,7	0,26	4,0

Concernant les paramètres majeurs le ruissellement est pauvre en espèces « caractéristiques » de la nappe phréatique comme attendu dans la littérature, à l'exception du calcium, du sulfate et du potassium, présents à des valeurs parfois aussi hautes que dans la nappe. Ces concentrations élevées pourraient être liées aux traitements agricoles.

D'un site à l'autre, la conductivité, les nitrates, le magnésium, le sulfate et le potassium ont des concentrations similaires.

En revanche, en ce qui concerne le sodium, le calcium, le chlore et le phosphate les concentrations diffèrent sensiblement.

c) Subsurface

Les résultats des deux analyses effectuées dans la subsurface de Ruyères prélevée en février 2013 et mai 2017 sont recensés Tableau 12.

Tableau 12 : Analyse anions/cations de la subsurface de la parcelle de Ruyères d'après Peyrard 2013

Espèces	Conductivité	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	PO_4^{3-}	NO_3^-
Concentration subsurface février 2013 thèse (mg/L)	55 μ S/cm	1,8	9,3	1,3	13,0	1,0	1,1	X	0,83
Concentration subsurface mai 2017 stage (mg/L)	90 μ S/cm	2,3	5,9	2,0	19,8	5,9	7,2	0,18	5,7

Concernant les paramètres majeurs, la subsurface est un compartiment très pauvre en espèces dans l'ensemble avec une conductivité faible comprise entre 55 et 90 μ S/cm. Seuls le calcium et le sulfate sont restés élevés pour ces deux prélèvements pris à des périodes différentes ce qui semble confirmer une présence de ces deux éléments dans le sol et expliquer leurs corrélations avec le débit peu marquées au cours de la crue (Tableau 9). Le prélèvement effectué au printemps montre des concentrations plus élevées en nitrates, potassium et soufre en comparaison au prélèvement effectué en hiver. Cela peut s'expliquer par l'utilisation plus importante de fongicides et de fertilisants au printemps.

5.4.3.3 Confrontations avec les analyses : cas des métaux

a) Nappe

Tout comme pour les paramètres majeurs, les données relatives aux eaux souterraines sont résumées dans l'histogramme Figure 25. Les données sur les métaux sont plus

4. RESULTATS

réduites en ce qui concerne la nappe de Saint-Joseph : 4 prélèvements effectués dans le cadre de l'étude répartis sur 2 piézomètres.

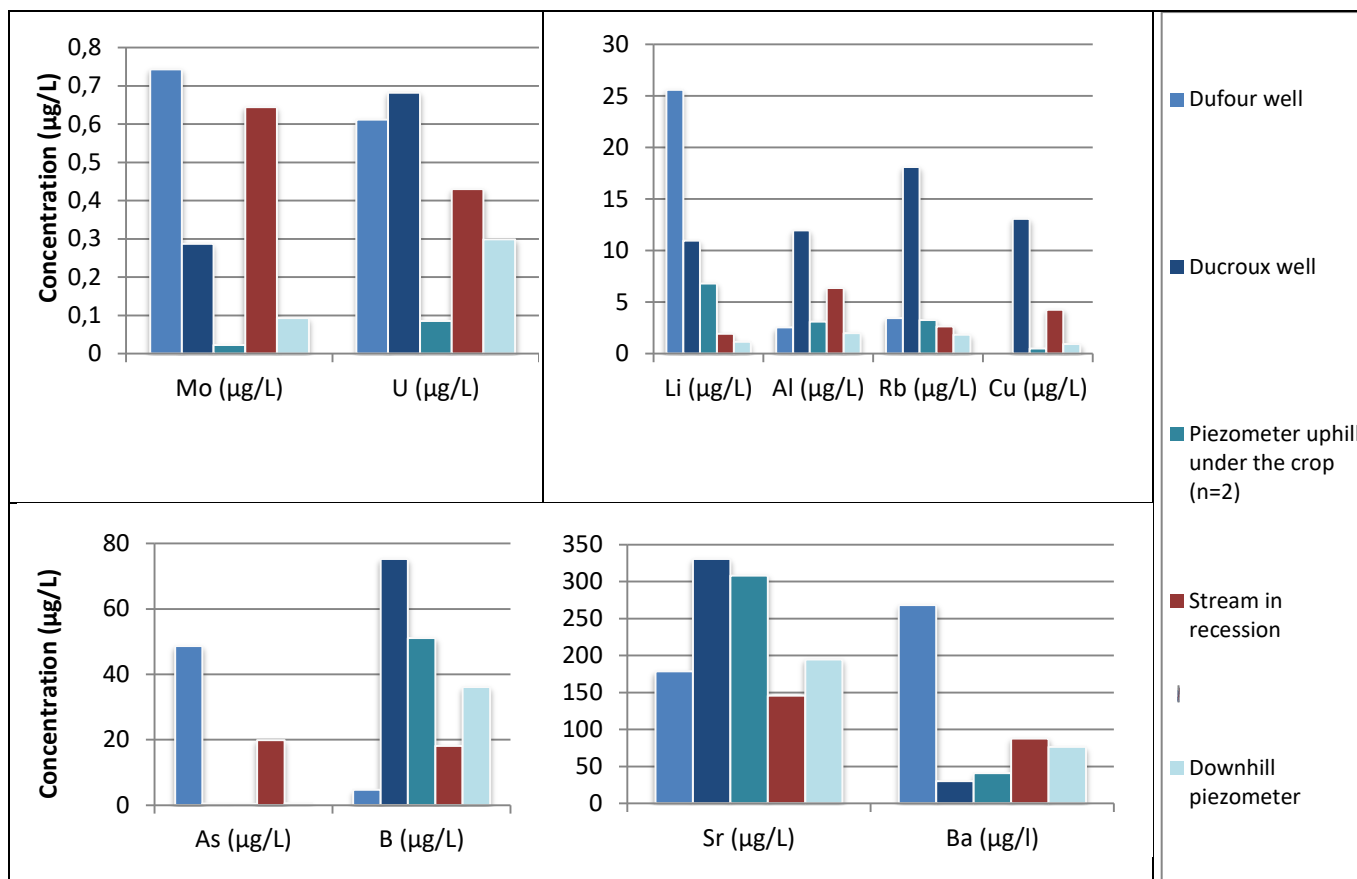


Figure 25 : Confrontations des moyennes de concentrations en métaux des eaux-souterraines de la Morcille

Le puits Dufour est contaminé par les métaux d'origine anthropique (Cu, Ni, As, Zn...)²⁰. Les concentrations dans le cours d'eau en récession sont très élevées en ce qui concerne par exemple l'arsenic.

Pour tous les éléments métalliques recensés à l'exception du strontium (RSD de 30%), les concentrations sont très éloignées d'un sous-compartiment à un autre (107% pour le lithium, 96% pour le baryum). L'absence de prélèvements supplémentaires²¹ pour établir avec plus de précision les concentrations des autres espèces caractéristiques de la nappe fait que seul le strontium est retenu comme traceur métallique de la nappe. Pour établir les concentrations du strontium et des espèces non caractéristiques de la nappe, on a procédé de la même façon que pour les paramètres majeurs en prenant la moyenne des piézomètres à disposition avec celle du cours d'eau en récession.

b) Ruissellement

Tout comme pour les paramètres généraux, deux prélèvements de ruissellements ont été effectués et les résultats des métaux sont présentés Tableau 13.

²⁰ Par soucis d'échelles la valeur moyenne très élevée de Cu (795 µg/L) dans le puits Dufour n'a pas été insérée.

²¹ Notamment sur les piézomètres 4P et 1P

4. RESULTATS

Tableau 13 : Analyses métaux de deux ruissellements du bassin de la Morcille

Espèce	Li	B	Al	Cu	As	Rb	Sr	Mo	Ba	U
Concentration ruissellement St-Joseph (µg/L)	0,582	16,2	26,5	48,0	11,6	9,30	69,5	0,468	55,0	0,204
Concentration ruissellement Ruyères (µg/L)	0,239	32,2	135	35,7	13,2	3,54	67,3	1,30	33,8	0,331

Les concentrations en lithium, uranium, strontium, baryum et arsenic sont plus faibles que dans le cours d'eau en récession comme attendu.

Les concentrations en aluminium, cuivre, rubidium et bore sont plus hautes, ce qui est en accord avec les corrélations débit/concentration calculées.

Concernant le molybdène et l'arsenic, on ne peut rien dire car les concentrations d'un prélèvement à l'autre encadrent la valeur du cours d'eau en récession.

D'un site de prélèvement à l'autre les concentrations en strontium, cuivre et arsenic sont proches mais diffèrent beaucoup pour le rubidium et l'aluminium.

c) Subsurface

De même, quelques métaux ont été analysés pour la subsurface aussi en 2013 présentés Tableau 14

Tableau 14 : Analyses métaux de la subsurface de la parcelle de Ruyères d'après Peyrard 2013

Espèce	Li	B	Al	Cu	As	Rb	Sr	Mo	Ba	U
Concentration subsurface février 2013 thèse (µg/L)			123	21,1	15,0		11,4			
Concentration subsurface mai 2017 stage (µg/L)	0,994	49,5	17,4	5,83	1,46	2,45	36,4	0,039	65,4	0,022

Pour la subsurface, on constate la même tendance que pour les paramètres généraux : beaucoup d'éléments ont la concentration la plus faible des 3 compartiments dans la subsurface. C'est le cas du strontium, de l'uranium, du molybdène et du rubidium.

En revanche, dans la subsurface, le baryum et le lithium ont des concentrations intermédiaires entre le ruissellement et la nappe.

Le bore présente une concentration élevée, supérieure à celle du ruissellement et du cours d'eau en période de récession.

Enfin, la grande variation des concentrations d'un prélèvement à l'autre sur le même site pour le cuivre, l'arsenic, l'aluminium et le strontium illustre bien la difficulté à arrêter une signature chimique pour la subsurface.

De plus, la type de sol diffère entre les sites de Ruyères et de Saint-Joseph ce qui peut laisser supposer, en l'absence de données sur le site de Saint-Joseph une différence dans la chimie de l'eau de subsurface entre ces deux sites.

4. RESULTATS

5.4.3.4 Synthèse

L'analyse des corrélations des concentrations avec le débit, les concentrations dans les différents compartiments ainsi que les pratiques en viticulture²² permettent de suspecter des pollutions²³ d'origine anthropique sur un ou plusieurs compartiments. Cette pollution est difficilement quantifiable²⁴. C'est le cas de l'arsenic, du sulfate, du calcium qu'on exclut pour les méthodes de mélange.

Pour la méthode du traceur majoritaire, les ultimes exclusions se font en 2 étapes :

- I. la décomposition de l'hydrogramme se base sur les concentrations de seulement deux espèces, il est primordial que le traceur caractéristique de la nappe ait une concentration bien arrêtée et fiable pour ce compartiment. Ainsi, les éléments dont la concentration dans la nappe est très différente d'un site à l'autre ont été retirés. Les espèces retirées suite à ce critère sont NO_3^- et l'ensemble des métaux (RSD >35%, (Tableau 10)) à l'exception de Sr.

Le Tableau 15 recense les concentrations des espèces retenues dans les différents compartiments.

Tableau 15 : Concentrations retenues pour les différents traceurs majoritaires de l'écoulement

Espèce Compartiment		Traceurs nappe					Traceurs ruissellement				
		Condu ctivité μ S/cm	Na^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Cl^- mg/L	Sr μ g/L	MES Mg/L	Al μ g/L	Cu μ g/L	K^+ mg/ L	Rb μ g/L
Nappe		292	12,8	8,7	21,0	170, 1	0	3,7	2,59	2,4	2,20
Ruisse llemen t	St Jo	188- 199	2,8- 9,4	2,2- 2,9	6,8- 1,4	69,5- 67,3	200- 5000	26,5- 135	48,0 35,7	5,6- 5,7	9,30- 3,54
	Ruy										
Subsurface		55-90	1,8- 2,3	1,3- 2,0	1,0- 5,9	11,4- 36,4	$\cong 0$	123- 17,4	21,1- 5,83	1,1- 7,2	2,45
$\frac{C_{nappe}}{C_{ruissellement}}$ %		151%	450% 140%	400% 300%	310% 2100 %	250 %	∞	13% 2,7%	5,4% 7,3%	42%	23% 62%

Ainsi les espèces retenues comme traceurs majoritaires pour la nappe sont : la conductivité, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- et Sr

Les traceurs majoritaires du ruissellement retenus sont : les MES, Cu, K^+ et Rb. Al présente des concentrations hautes dans les deux compartiments et très variables il est donc difficile de conclure sur sa nature de traceur.

²² Voir annexes sur les pratiques viticoles

²³ Présence en concentrations plus élevées que ce qu'aurait donné le fonctionnement non influencé du bassin

²⁴ Les pollutions limitées à un compartiment du bassin, par exemple le ruissellement, sont plus facilement quantifiables, en particulier lorsqu'il s'agit de pratiques agricoles généralisées à l'ensemble des parcelles.

4.RESULTATS

- II. On retient les espèces présentant les plus grandes différences de concentration d'une composante de l'écoulement à l'autre et ayant les variations au cours des crues les plus importantes dans la mesure du possible.
- Pour ce qui est des traceurs de la nappe les chlorures présentent potentiellement les plus grands écarts de concentration entre les différentes composantes de l'écoulement tout en ayant la variabilité la plus faible dans la nappe (RSD<15%). Cependant, au vu des données disponibles sur la subsurface et le ruissellement, on ne peut arrêter une concentration. Le magnésium et le strontium semblent avoir des concentrations plus régulières dans les autres compartiments. Des prélèvements supplémentaires sont nécessaires pour préciser les concentrations de Na^+ et Cl^- dans la subsurface et le ruissellement. Au vu des connaissances actuelles sur les données, les **meilleurs traceurs de nappe semblent être le strontium et le magnésium**
 - Pour les traceurs du ruissellement, les concentrations de MES dans la subsurface et la nappe sont nulles du fait du fonctionnement de ces compartiments²⁵. De plus, on possède des données supplémentaires sur les concentrations de MES dans le ruissellement, c'est donc ce paramètre qu'on choisit comme traceur. **La concentration choisie pour le ruissellement, différente pour chaque évènement, est explicitée en annexe 10.7.**

5.5 Résultats de la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement

Les hydrogrammes du 1 juillet et du 7 août décomposés par la méthode du traceur dominant sont présentés Figure 26 et Figure 27.

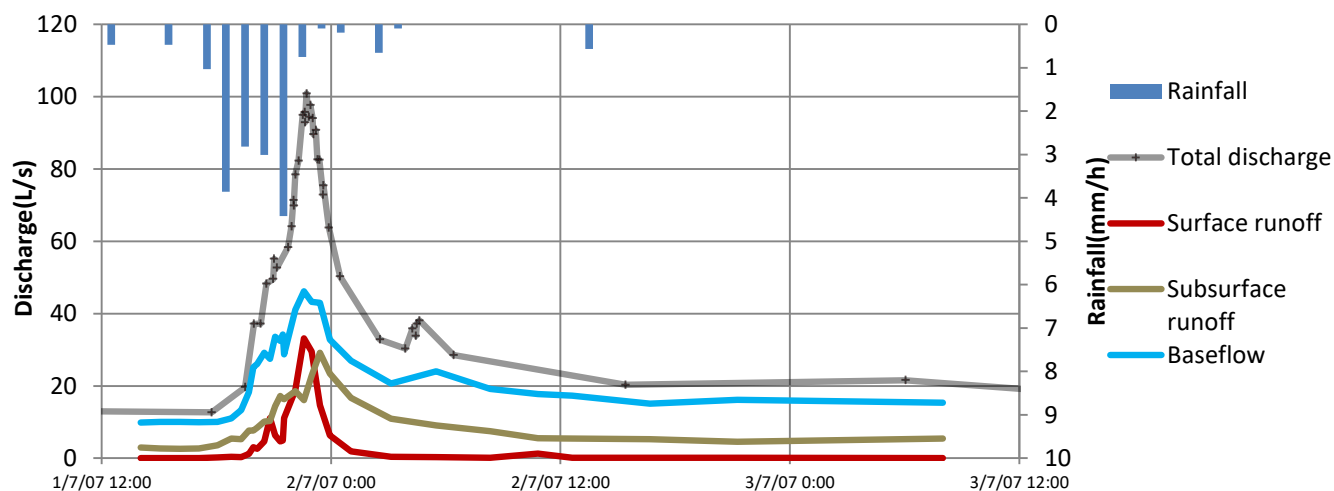


Figure 26 : Décomposition de l'hydrogramme selon la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement pour la crue du 01/07/2007

²⁵ Effet « filtre » du sol sableux confirmé par les prélèvements dans les piezomètres

4. RESULTATS

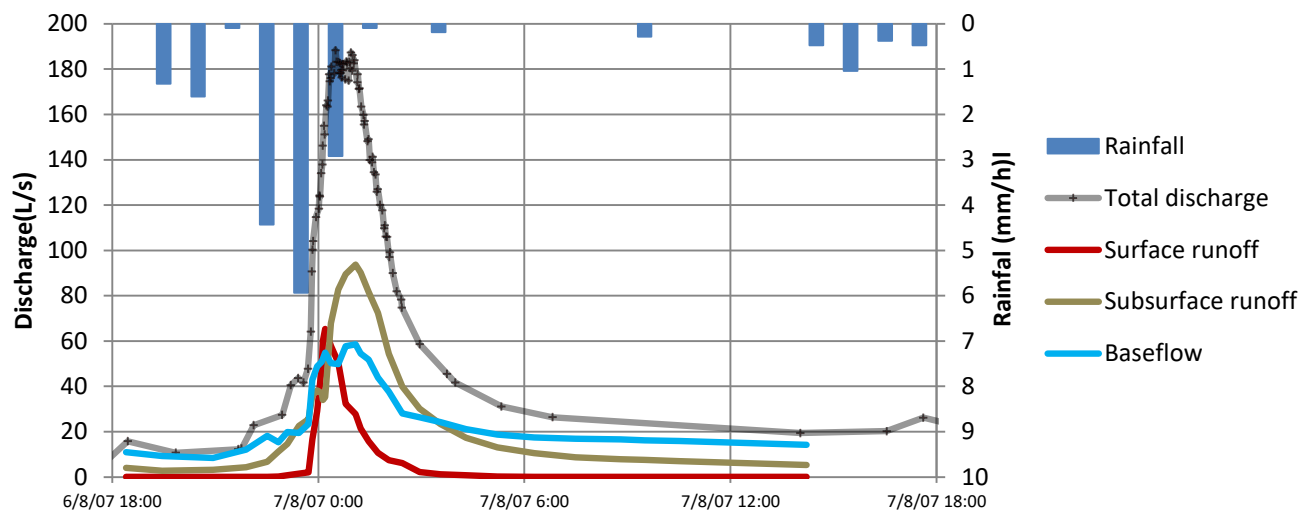


Figure 27 : Décomposition de l'hydrogramme selon la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement pour la crue du 07/08/2007

On constate que contrairement à la décomposition graphique, la nappe participe au débit beaucoup plus rapidement. On constate aussi que l'évolution de la subsurface suit les variations de l'intensité de pluie comme évoqué par (Peyrard, 2016). Concernant le ruissellement, l'utilisation de MES comme traceur pourrait le sous-estimer. En effet, le sol s'érode très facilement²⁶ au début de l'évènement pluvieux chargeant le ruissellement en MES. Cependant, la concentration de MES peut baisser très rapidement dans le ruissellement par épuisement des sols et amener à une sous-estimation de la participation du ruissellement au débit par la suite (évènement du 02/08/07) car nous avons utilisé une concentration moyenne de MES sur l'épisode de crue. On observe donc une participation du ruissellement au débit faible avec cette méthode : 6% pour l'épisode du 1 juillet et de 9% pour l'évènement du 7 août (Tableau 3)

Un dernier aspect est que l'écoulement de subsurface proche étant la composante « tampon » pour boucler le bilan de masse dans le système d'équations, elle est contrainte par les deux autres composantes dans le système s (somme des écoulements = 1).

Elle est donc parfois réduite sur certains points de l'hydrogramme lorsque les MES sont élevées, par exemple au pic de crue.

5.6 Résultats de la méthode EMMA

C'est pour les métaux que nous avons le plus d'évènements de crue, nous allons essayer d'appliquer la méthode EMMA à des espèces métalliques du bassin de la Morcille en reprenant à partir des considérations faites en 5.4.3.4.

5.6.1 Choix des traceurs

Nous avons vu, notamment pour les majeurs, que les paramètres pouvant avoir un apport anthropique causaient du bruit difficilement quantifiable (cas du calcium) en homogénéisant les concentrations entre les différents compartiments.

Parmi les paramètres d'origine non anthropique analysés pré-ciblés nous disposons de : l'aluminium (Rabiet, et al., 2015), le strontium, le baryum, l'uranium le lithium, le rubidium et les MES.

²⁶ Phénomène du « first flush »

4.RESULTATS

Parmi ces 7 paramètres nous excluons l'uranium car trop proche de la limite de quantification et donc à la concentration très imprécise. Le baryum n'a pas été retenu car il possède les mêmes propriétés que le strontium (même colonne tableau périodique) et aux concentrations plus variables dans l'eau souterraine. Nous retenons au final 5 traceurs montrant des comportements opposés pendant la crue

Les deux traceurs utilisés précédemment :

- Le strontium (plutôt nappe)
- Les MES (ruissellement)

On retient en plus :

- Le lithium qui a montré un comportement de nappe fort
- L'aluminium qui a une forte tendance à augmenter avec la crue.
- Le rubidium qui a aussi une tendance à augmenter avec la crue.

5.6.2 Analyse en Composantes Principales

Il est nécessaire que chaque observation du cours d'eau à la station des Versauds possède les concentrations pour les 5 traceurs choisis. Aussi, les observations pour lesquelles les concentrations de ces paramètres étaient incomplètes ou douteuses (indiquées par l'opérateur) ont été supprimées.

Au final une première ACP est effectuée sur ces 5 paramètres à partir des 278 observations du cours d'eau (50% venant du prélèvement fractionné en crue, 50% en période de base) de 2007 à 2012 (60% pour l'année 2007 seule). Une compression de bonne qualité comprend 80% de variabilité minimum sur ses premières composantes.

La somme de la variabilité sur les deux premières composantes était inférieure à 70%, il aurait fallu retenir une troisième composante principale et donc, avec la contrainte sur la somme des flux de la première équation du Mixing Model nous aurions un système à 4 compartiments. Cette perte de variabilité à l'ajout d'éléments supplémentaires peut s'expliquer par le fait que comme nous l'avons vu en 3.2.3.2, les concentrations des éléments métalliques sur le bassin présentent une plus grande hétérogénéité spatiale que les paramètres majeurs, un ajout de tous les éléments métalliques pourrait expliquer le cours d'eau comme le mélange de multiples « micro-sources » aux poids proches. Bien que cela soit intéressant et montre les possibilités de séparation jusqu'à un degré élevé de la méthode EMMA nous ne possédons pas suffisamment de données sur les concentrations en métaux des eaux souterraines pour déterminer les signatures chimiques de ces « micro-sources ».

On constate que les ultimes considérations et exclusions faites sur les traceurs métalliques pour la première méthode physico-chimique sont confirmées mathématiquement et rapidement par la méthode EMMA : **il y'a une très grande hétérogénéité des signatures chimiques en éléments traces métalliques pour un même compartiment malgré un fonctionnement hydrogéologique similaire.**

Au vu des connaissances sur les concentrations des métaux dans les différents compartiments de la Morcille, on s'est limité à un modèle plus simple de 4 éléments pour 3 compartiments en excluant le rubidium.

4. RESULTATS

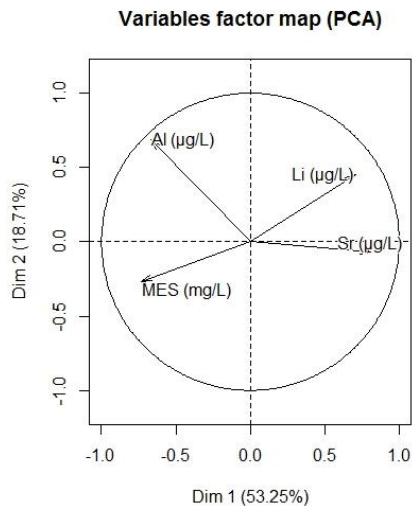


Figure 28: Représentation des variables (concentrations en métaux et MES) sur les 2 axes principaux après ACP package FactoMineR

Comme le montre la Figure 28, l'ACP effectuée donne 53,25% de variabilité sur la première composante U_1 et 18,71% de variabilité sur la composante U_2 soit une variabilité totale de 72% exprimée sur deux composantes.

L'ACP effectuée est peu satisfaisante :

- La variabilité sommée des deux premiers axes est assez faible (<80%) par conséquent la compression des données n'est pas optimale.
- Les 3 derniers axes possèdent une inertie assez proche (18%, 15% et 12%) supposant d'en prendre un troisième dans le système pour englober une variabilité satisfaisante.
- La participation des espèces aux constructions des dimensions U est souvent inégale.

Cependant, plusieurs tendances se dégagent avec la Figure 28 : on constate à l'échelle de l'ensemble des observations ce qui avait été déjà évoqué lors de la méthode 2 : les traceurs de nappe (Li et Sr) sont opposés aux MES, traceurs du ruissellement. En revanche, l'aluminium est situé entre les deux suggérant un comportement intermédiaire.

5.6.3 Choix des End-Members

Ici, comme on raisonne en termes de signature chimique et non pas sur un seul élément représentatif de l'écoulement on peut tester les signatures chimiques de chaque sous-compartiments afin d'observer lesquels sont les plus représentatifs du bassin pour arrêter les End-Members.

On choisit donc pour la nappe la concentration moyenne du piézomètre 2P. Pour le ruissellement on utilise la concentration du ruissellement de St-Joseph à l'exception des MES qui ont les mêmes concentrations que dans la méthode 2, différentes pour chaque évènement. Pour la subsurface, on choisit les concentrations du prélèvement effectué dans le cadre de la thèse de Peyrard 2016 car il n'a pas été pris dans la tranchée de Ruyère mais dans le piézomètre situé plus en aval de cette parcelle (A0) réduisant le risque de mélange avec le ruissellement.

4. RESULTATS

5.6.4 Critère de convexité

Ces 3 End-Members projetés sur les Axes U_1 et U_2 encadrent une très grande partie des observations comme illustré Figure 29.

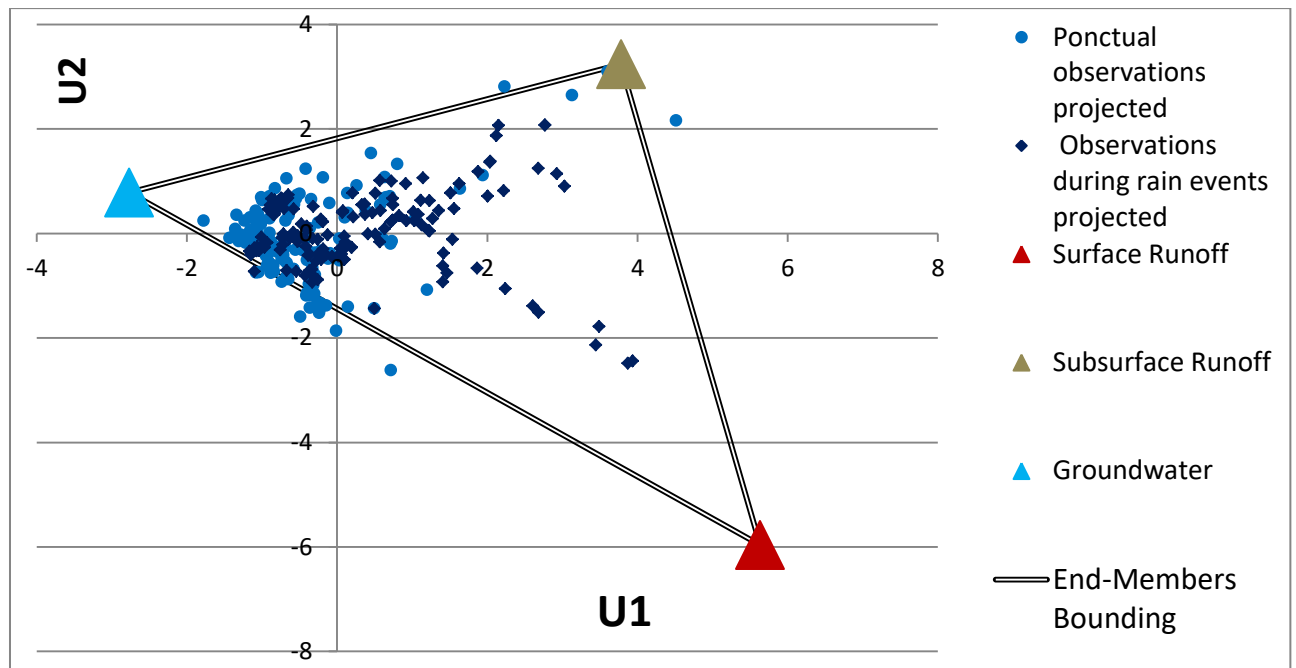


Figure 29 : Projection après ACP des observations des concentrations sur les eaux de la Morcille à la station des Versauds et des potentiels End-Members

On constate que le nuage de points des observations pendant la crue est beaucoup plus centré que celui des observations en période de débit de base, proche de l'End-Member correspondant à la nappe.

5.6.5 Décomposition de l'hydrogramme

Les résultats de la décomposition par la méthode EMMA sont présentés Figure 30 et Figure 31

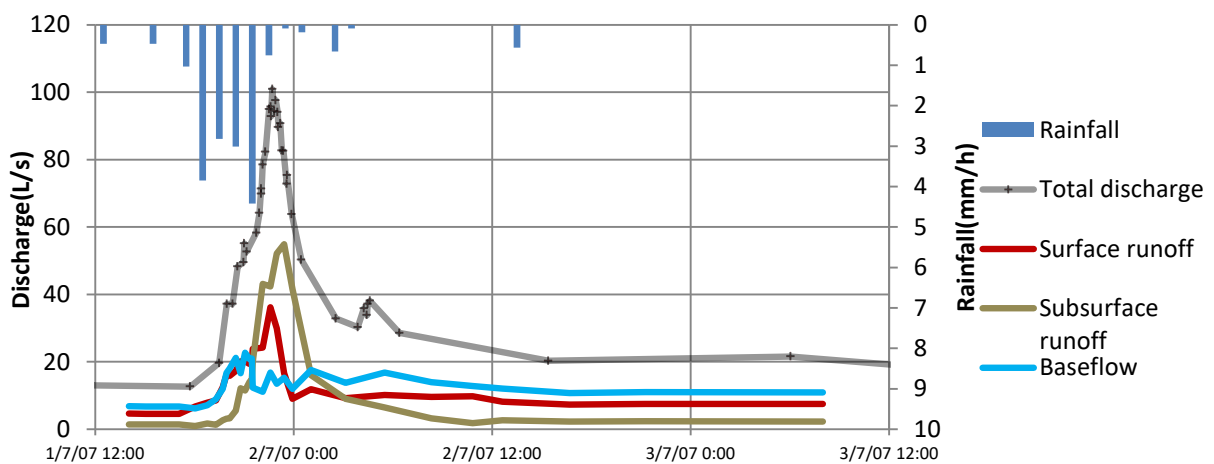


Figure 30 : Décomposition de l'hydrogramme par la méthode EMMA avec 4 traceurs événement de crue du 01/07/2007

4. RESULTATS

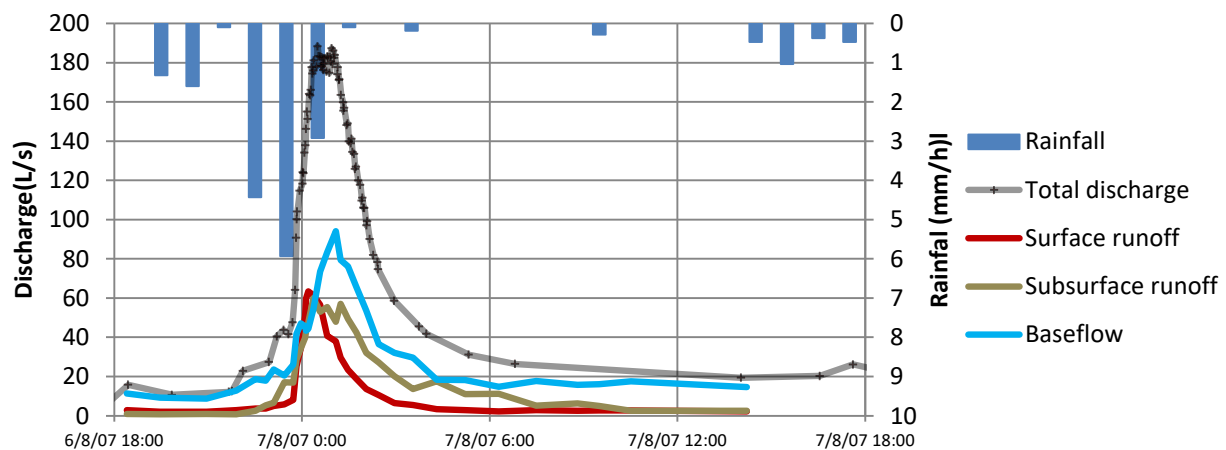


Figure 31 : Décomposition de l'hydrogramme par la méthode EMMA avec 4 traceurs événement de crue du 07/08/2007

On constate avec la méthode EMMA qu'à tout instant le ruissellement n'est jamais nul, 7% au minimum à chaque instant pour les deux événements. Le ruissellement décroît plus lentement qu'avec la première méthode physico-chimique, ou celui-ci était très dépendant de la concentration en MES. La méthode EMMA, grâce à une signature plus stable permet d'amortir la décroissance, sans doute prématurée du ruissellement due à l'épuisement de MES dans le ruissellement.

Concrètement, dans le cas de la méthode EMMA c'est le ruissellement et la subsurface qui sont considérées comme les 2 composantes les plus importantes (participation à la construction des deux premières composantes maximale pour MES et aluminium) avec la nappe comme composante compensatoire.

Pour l'événement du 7 août, la décroissance de la subsurface est chaotique.

Le fait que le ruissellement ne soit jamais nul interpelle d'un point de vue physique et risque de poser problème lorsqu'il s'agit d'étudier les conséquences sur le transfert de contaminants.

Les MES, du fait de leur concentration variable dans le ruissellement lors de la crue, ne sont pas un traceur adapté pour cette méthode. L'aluminium semble aussi varier au cours de la crue dans la subsurface. A partir de là, on peut envisager l'utilisation d'autres traceurs d'origine non anthropique²⁷. Le rubidium est un bon candidat mais on suspecte que ses concentrations soient différentes entre l'amont et l'aval du bassin pour les différents compartiments (Cf annexes 12). On pourrait par ailleurs envisager l'utilisation de traceurs isotopiques tels que l'oxygène 18, les contrastes de concentrations étant en théorie bien marquées entre ruissellement et nappe. Cependant, la nappe d'accompagnement semble réagir très rapidement et de l'eau « nouvelle » peut potentiellement vite transiter par celle-ci faussant la décomposition.

²⁷ Eléments dont les concentrations dans les différentes zones du bassin ne dépendent pas de l'activité humaine

6 Conséquences pour le transfert des pesticides

Les 8 pesticides suivis au cours de ces crues sont le diuron (DIU), le DCPMU, la dichloroaniline (non traitée ici car inférieure à la LQ dans les crues étudiées), le dimetomorphe (DMM), la procymidone (PCM), le tebuconazole (TBZ), le carbendazime (CBZ), et l'azoxystrobine (AZS). Les propriétés physico-chimiques de ces molécules sont décrites en annexe 10.11.

Pour observer les conséquences au niveau du transfert de pesticides nous avons choisi la décomposition selon la méthode du traceur majoritaire car la méthode EMMA, donnait des résultats trop bruités.

L'évolution de la concentration (au-dessus de la limite de quantification) des pesticides à l'exutoire a été comparée avec l'évolution des contributions des différentes composantes de l'écoulement. Les corrélations entre contributions et concentrations de pesticides sont recensées Tableau 16 pour les crues du 01/07/07 et du 07/08/07

Tableau 16 : Corrélations entre concentrations de pesticides à l'exutoire station des Versauds et de contribution des composantes de l'écoulement

01/07/2007	DIU (n=31)	DCPMU (n=31)	AZS (n=17)	TBZ (n=33)	DMM (n=33)	CBZ (n=27)	PCM (n=26)
Surface runoff	0,36	0,75	0,53	0,81	0,72	0,54	0,77
Subsurface runoff	0,19	0,32	0,37	0,22	0,16	0,33	0,27
Groundwater	-0,45	-0,88	-0,78	-0,89	-0,76	-0,74	-0,88
08/07/2007	DIU (n=30)	DCPMU (n=28)	AZS (n=24)	TBZ (n=30)	DMM (n=29)	CBZ (n=16)	PCM (n=30)
Surface runoff	0,66	0,66	-0,05	0,81	0,65	0,67	0,52
Subsurface runoff	0,59	0,61	0,52	0,37	0,58	0,40	0,43
Groundwater	-0,90	-0,95	-0,74	-0,91	-0,92	-0,75	-0,70

Les corrélations entre la contribution de la nappe et la concentration de pesticides sont négatives au minimum de -0,7 à l'exception du diuron pour l'évènement du premier juillet. Les corrélations avec la contribution de la subsurface sont positives entre 0,2 et 0,6. Les corrélations avec la contribution du ruissellement sont positives entre 0,5 et 0,8 à l'exception de l'azoxystrobine.

Le tebuconazole présente la corrélation la plus élevée avec le ruissellement pour les deux évènements ainsi que l'intervalle de confiance le plus resserré ce qui est conforme avec le fait que c'est le composé le plus adsorbable (Koc le plus élevé). La corrélation est en revanche faible avec la subsurface.

Le DCPMU, un métabolite du diuron, présente la corrélation la plus élevée avec la subsurface. Pour la nappe, les corrélations négatives et élevées en valeur absolue indiquent un important effet diluant.

On constate aussi globalement une baisse des concentrations en pesticides à l'exutoire entre le premier et le second évènement notamment pour le diuron²⁸ ainsi qu'une diminution des corrélations des concentrations avec la contribution du ruissellement et une hausse avec la contribution de la subsurface.

²⁸ Malgré une intensité supérieure et une concentration de MES plus élevée

5. CONSEQUENCES POUR LE TRANSFERT DES PESTICIDES

Par la suite, les pesticides analysés dans les crues à partir de septembre 2007²⁹ sont en dessous des limites de quantification et semblent confirmer cet appauvrissement du ruissellement en pesticides. Le tracé des concentrations des pesticides en fonctions des contributions des différentes composantes pour les deux crues sont recensées Figure 32 et

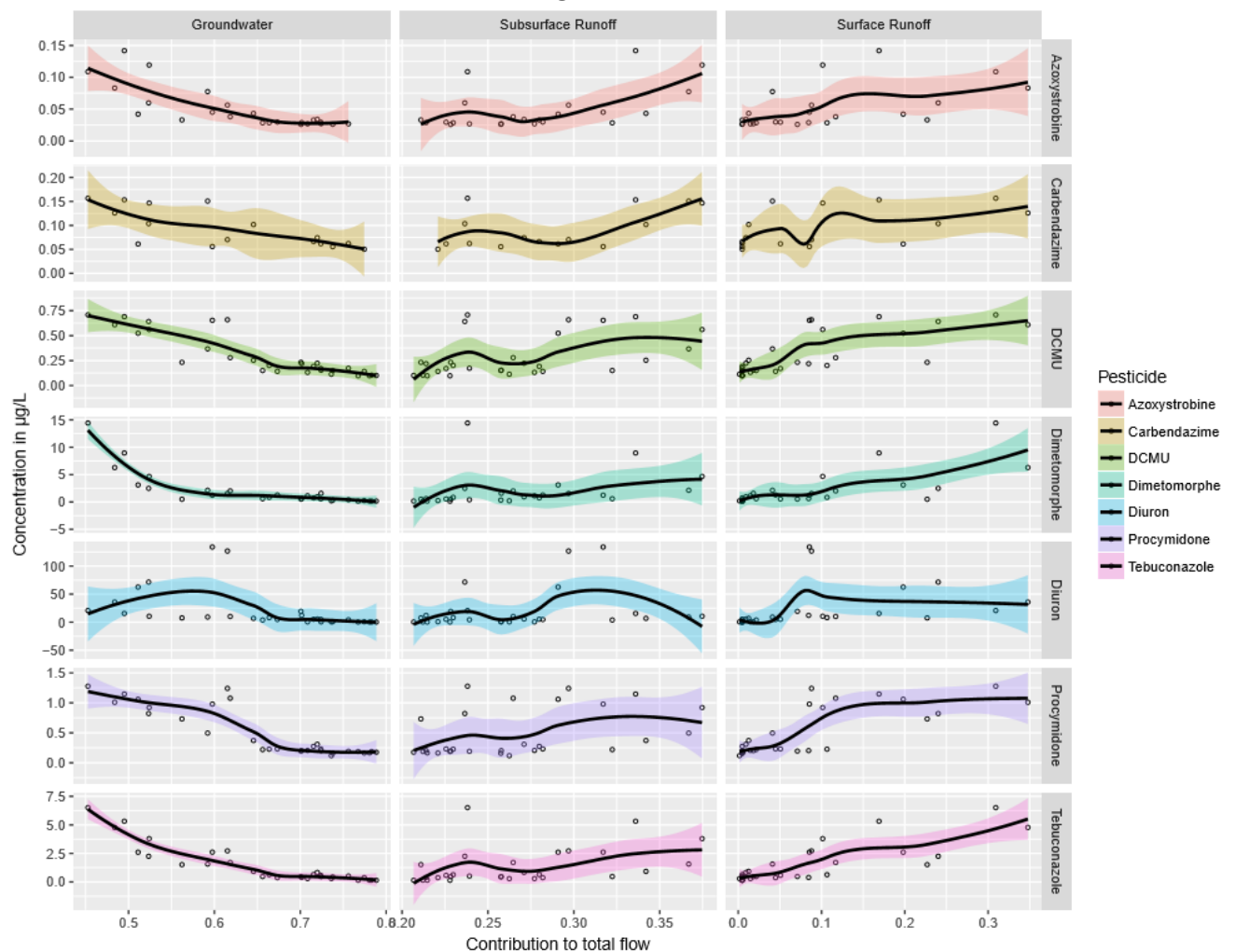


Figure 32 : Evolution des concentrations en pesticides dans l'eau de la Morcille en fonction de l'apport des différentes composantes de l'écoulement lors de la crue du 7 août 2007 - méthode du traceur majoritaire

²⁹ Non décrites dans cette étude

5. CONSEQUENCES POUR LE TRANSFERT DES PESTICIDES

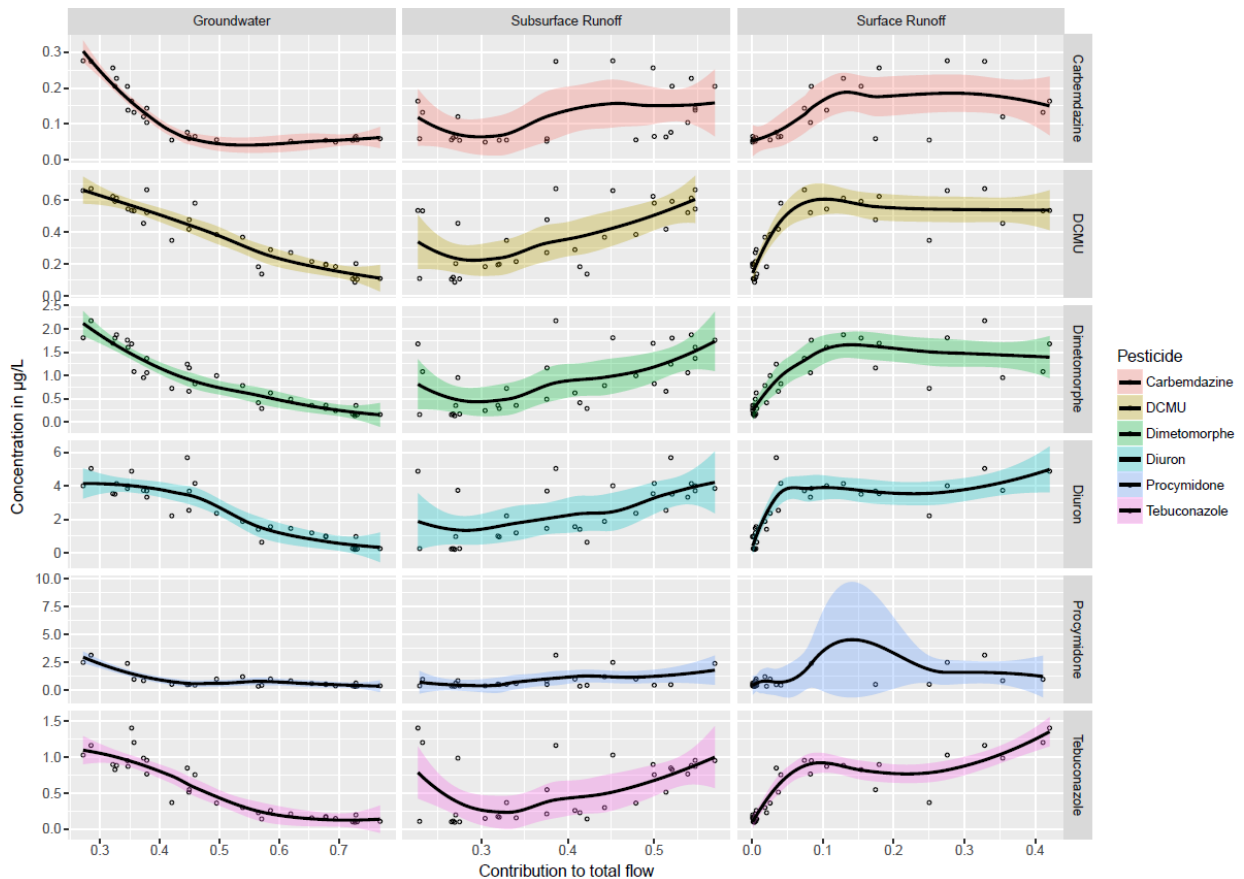


Figure 33 : Evolution des concentrations en pesticides dans l'eau de la Morcille en fonction de l'apport des différentes composantes de l'écoulement lors des crues du 1 juillet et 7 août 2007 - méthode du traceur majoritaire

La brusque augmentation de la concentration de certains pesticides jusqu'à environ 10% de participation pour le ruissellement confirme son rôle de source importante de pollution. En revanche, au-delà des 10% on arrive généralement à un seuil, cela pourrait s'expliquer par le fait qu'un ruissellement faible suffise à entrainer avec lui les particules les plus légères telles que les argiles, susceptibles de transporter les contaminants. L'apport de polluants semble augmenter avec la participation de la subsurface a la crue, notamment pour l'évènement du mois d'août.

Ces tendances semblent confirmer, en plus du ruissellement, le rôle de la subsurface dans l'exportation de polluants (phytosanitaires et métabolites) vers les eaux de surface (Peyrard, 2016) tandis que la part d'eau souterraine venant de la nappe d'accompagnement présente une pollution beaucoup plus modérée.

7 Conclusion et ouverture

L'objectif de cette étude était dans un premier temps d'estimer les différentes composantes de l'écoulement au débit de crue avec différentes méthodes de séparation de l'hydrogramme et d'apporter une analyse critique des méthodes. Dans un second temps, d'estimer le potentiel d'export des pesticides de chacune de ces composantes.

La méthode d'analyse des récessions de l'hydrogramme, purement hydrologique est peu couteuse en données et peut être affinée avec des données de variations de la nappe au cours de l'évènement. Elle fournit de manière assez fiable les proportions globales des différents écoulements au cours d'une crue. Cependant, pour un instant donné les proportions entre les différents écoulements, proposées par la méthode sont assez éloignées de la réalité. De plus, pour des petites crues sur le bassin de la Morcille, le pas de temps entre deux mesures de débit est plus long et peut fausser la décomposition.

Les méthodes physico-chimiques permettent une décomposition plus fiable. La méthode du traceur majoritaire de l'écoulement est valable si l'on parvient à identifier les traceurs majoritaires des écoulements que l'on souhaite séparer. Il faut aussi vérifier que les traceurs choisis soient bien majoritaires sur l'ensemble des compartiments du bassin au même fonctionnement hydrologique. Paradoxalement, cette méthode au premier abord simple nécessite une vérification importante des hypothèses et beaucoup de données. Finalement, la même réflexion est rendue plus aisée par le formalisme mathématique de la méthode EMMA qui, grâce à l'ACP donne une indication sur le nombre d'End-Members ainsi que sur leur pertinence pour expliquer le mélange. Elle permet aussi des décompositions plus fines. Néanmoins, l'utilisation des métaux, aux concentrations très hétérogènes sur le bassin entraîne trop de variations et explique le mélange en une multitude de micro-sources aux signatures inconnues et de poids proches donc l'ACP ne permet pas une réduction satisfaisante des variables. Concrètement, la méthode EMMA est un travail itératif consistant à utiliser un nombre croissant de traceurs en conservant un maximum de variabilité sur un minimum de composantes, si la variabilité se « déplace » sur des composantes supplémentaires, le modèle est plus précis mais nécessite des End-Members supplémentaires pour expliquer le mélange. Le modèle EMMA est donc potentiellement adaptable à la précision voulue et aux données disponibles.

Pour améliorer les méthodes physico-chimiques de décomposition de l'hydrogramme il faudra suivre en plus les paramètres majeurs lors des crues et effectuer des prélèvements dans les compartiments de préférence au cours de la crue afin de réduire le problème de différence de signature chimique des compartiments d'un évènement à l'autre.

Du point de vue du fonctionnement du bassin, les résultats de cette étude mettent en évidence une très grande réactivité de la nappe alluviale du bassin lors des crues.

Plus généralement, la grande réactivité des écoulements de nappe et de subsurface laissent à penser que les écoulements préférentiels sont très présents sur le bassin.

Toutes méthodes confondues, les écoulements rapides cumulés représentent parfois plus de 50% des apports en eau au cours de la crue. Un modèle EMMA plus fiable que celui

6. CONCLUSION

établi dans cette étude pourra fournir des indications supplémentaires sur le fonctionnement du bassin.

Une alternative serait de revoir en quelles composantes séparer l'hydrogramme. Plutôt que de séparer par couches à différentes profondeurs comme effectué dans cette étude mais plutôt par zones amont/aval. La zone amont comporte beaucoup moins de parcelles cultivées et il serait donc intéressant de voir la différence en termes d'exportation des pesticides en s'aidant au contraire de traceurs d'origine anthropique (cuivre) ou de traceurs de différentes zones du bassin (Burns, et al., 2001) comme potentiellement le rubidium. Toutefois, cela nécessiterait une collecte de données supplémentaires notamment sur les écoulements de subsurface et le ruissellement dans plusieurs zones du bassin. Un prolongement de la réflexion est présent en Annexe

Enfin, les corrélations négatives entre les contributions de la nappe et les concentrations en pesticides témoignent d'une nappe alluviale modérément polluée avec un effet de dilution plus ou moins important sur les pesticides au cours des crues tandis que les écoulements rapides de surface et de subsurface apportent les masses de polluants les plus importantes. Une analyse statistique plus poussée, au-delà d'une étude des corrélations pourrait apporter des informations supplémentaires sur la dynamique des pesticides au cours de la crue.

Caractériser une pollution diffuse à l'ensemble d'un bassin versant agricole est difficile. En effet, de nombreux paramètres changent d'une parcelle à l'autre : pratiques agricoles, type de sol etc. La déconvolution de l'hydrogramme par l'analyse des mélanges, à condition d'avoir un jeu de données suffisant, peut être une première approche pour identifier les différentes composantes de l'écoulement et leur dynamique d'exportation des pesticides de manière générale. En cas de nouveaux aménagements importants sur le bassin (installation de drains, bandes herbées, buses supplémentaires) la déconvolution de l'hydrogramme permettrait d'estimer qualitativement les conséquences de ces aménagements sur les écoulements et leurs dynamiques d'exportation des pesticides.

8 Bibliographie

- Barnes, B. S., 1939. *The structure of discharge-recession curves*, Knoxville: Reports and papers, Hydrology.
- Burns, D., Mc Donnel, J. J. & Hooper, R. P., 2001. Quantifying contributions to storm runoff through end-member mixing analysis and hydrologic measurements at the Panola Mountain Research Watershed (Georgia USA). *Hydrological Processes*, Issue 15.
- Buttle, 1994. Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event from drainage basins. *Progress in Physical Geography*, 18(1), pp. 16-41.
- Castany, G., 1967. *Traité pratique des eaux souterraines*. s.l.:Dunod p 513-516.
- Castany, G. & Margat, J., 1977. *Dictionnaire Français d'Hydrogéologie*. Orléans: BRGM.
- Christophersen, N. et al., 1990. Modelling Streamwater Chemistry as a Mixture Of Soilwater End-Members_A Step Towards Second Generation Acidification Models. *Journal of Hydrology*, Issue 116, pp. 307-320.
- Christophersen, N. & Hooper, R. P., 1992. Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data : The Use of Principal Components Analysis for the End-Member Mixing Problem. *Water Resources Research*, 28(1), pp. 99-107.
- De Marsilly, ..., 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Paris: Dunod.
- Durand, P. & Juan Torres, J., 1996. Solute transfer in agricultural catchments : the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology*, Issue 181, pp. 1-22.
- Hooper, R. & Schoemaker, C., 1986. A comparison of Chemical and Isotopic Hydrograph Separation. *Water resources research*.
- Hubert, P., 1989. La séparation de l'hydrogramme. Apport des méthodes isotopiques.. *Hydrogéologie*, Issue 3.
- INERIS, 2006. *Eléments traces métalliques*, s.l.: s.n.
- Mul, M., Uhlenbrook, S. & Mutiibwa, R., 2008. Hydrograph separation using hydrochemical tracers in the Makanya catchment, Tanzania. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Volume 33, pp. 151-156.
- Nordstrom, D. K., 1985. *Toxic Element Composition Of Acid Mine Waters From Sulfide Ore Deposits*, Granada: International Mine Waters Association.
- Orquevaux, M., 2010. *Etude du bassin-versant de la Morcille :synthèse de données et mise au point d'un schéma de fonctionnement tenant compte des dynamiques de concentrationdes pesticides et des métaux*, Lyon: Cemagref.

7. BIBLIOGRAPHIE

- Peyrard, X., 2016. *Transferts de produits phytosanitaires par les écoulements latéraux en proche surface dans le Beaujolais de coteaux*, Lyon: Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon.
- Pinder, G., 1969. Determination of the Ground-Water Component of Peak Discharge from the chemistry of Total Runoff. *Water Resources Research*, 5(2).
- Rabiet, M. et al., 2015. *Environmental Sciences Pollution Research*.
- Remenieras, 1965. *L'hydrologie de l'ingénieur*. Paris: Eyrolles .
- Renner, R., 1993. The Resolution of a Compositional Data Set into Mixtures of Fixed Source Compositions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (applied statistics)*, 42(4), pp. 615-631.
- Roche, M., 1963. *Hydrologie de surface*. Paris: Gauthiers-Villars.
- Sigg, L., Behra, P. & Stumm, W., 2000. *Chimie des milieux aquatiques*. Paris: Dunod.
- Takeno, N., 2003. *Intercomparison of thermodynamic databases*, Tokyo: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.
- Tardy, Y., Mortatti, J. & Probst, J.-L., 1995. *Erosion chimique et mécanique dans le bassin de l'Amazonie. Evaluation du ruissellement par la méthode dite des réservoirs à contribution variable mais à composition constante*, Paris: Académie des Sciences.

9 Table des illustrations



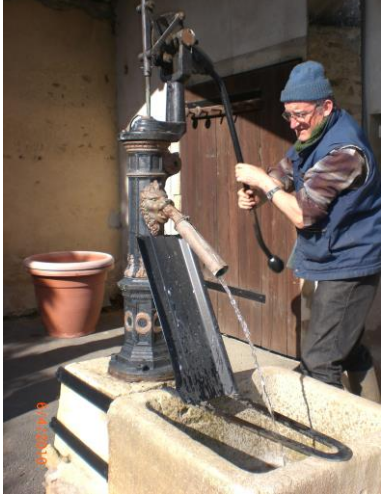
<i>Figure 1 : Concept du VER (Sethi&Molfetta 2012)</i>	3
<i>Figure 2 : Profil de la teneur en eau d'un sous-sol. (inspiré de De Marsilly 1981) et BRGM</i>	5
<i>Figure 3 : Front d'infiltration du sol d'après Hydrologie et niveaux d'eau dans le sol (Fouché 2013)</i>	6
<i>Figure 4 : Evolution de l'infiltration et du ruissellement d'une lame d'eau tombée lors d'un évènement pluvieux</i>	7
<i>Figure 5 : Modification du gradient hydraulique, et donc du débit, par intumescence de la nappe (Gillham 1994)</i>	8
<i>Figure 6 : Différences entre ruissellement hortonien et ruissellement par saturation(Basic Hydrologic Science Course Runoff Processes 2006)</i>	8
<i>Figure 7 : Nappe perchée et écoulement latéral de subsurface proche sur socle peu perméable</i>	9
<i>Figure 8 : Schéma du processus de remplissage et de déversement (Tromp-van Meerveld et McDonnell,2006), dans Peyrard 2016</i>	9
<i>Figure 9 : Macro et micro-porosités d'un sol et description géométrique d'un macropore en conduit tubulaire (Terajima et al. 2000)</i>	10
<i>Figure 10 : Exfiltration et infiltration de l'eau illustrant la loi de Darcy. Hydrologie continentale (Cosandey&Robinson2012)</i>	11
<i>Figure 11 : Résumé des différents écoulements et flux d'eau au sein d'un bassin versant (Arnaud-Fassetta 2015)</i>	12
<i>Figure 12 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse de la récession</i>	16
<i>Figure 13 : Schématisation du Mixing Model appliqué à un bassin versant</i>	19
<i>Figure 14 : Notion d'ensemble convexe</i>	27
<i>Figure 15 : Carte du bassin versant expérimental de la Morcille et ses installations</i>	31
<i>Figure 16: Sélection des évènements de crue pour l'étude</i>	33
<i>Figure 17 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme ln(débit) de l'épisode du 7 août 2007</i>	36
<i>Figure 18 : Hydrogramme de l'évènement du 1 juillet décomposé par analyse de la récession</i>	36
<i>Figure 19 : Hydrogramme de l'évènement du 7 août décomposé par analyse de la récession</i>	36
<i>Figure 20 : Distributions du pH de la Morcille au point amont et point aval de 2004 à 2010</i>	40
<i>Figure 21 : Diagrammes de Pourbaix du lithium, du fer et du chrome et délimitation du domaine de potentiel redox-pH des eaux de la Morcille (rectangle rouge).D'après (Takeno, 2003).</i>	41
<i>Figure 22 : Evolutions des concentrations en Lithium et MES au cours de la crue du 07/08/2007</i>	43
<i>Figure 23 : Evolutions des concentrations en Strontium et MES au cours de la crue du 01/07/2007</i>	43
<i>Figure 24 : Confrontation des valeurs moyennes de concentrations des anions et cations majeurs des eaux souterraines de la Morcille (piézomètres de Saint-Joseph et puits) et eaux de surface en récession (Station Versauds) (Cf. Tableau 1 et Figure 15)</i>	45
<i>Figure 25 : Confrontations des moyennes de concentrations en métaux des eaux-souterraines de la Morcille</i>	48
<i>Figure 26 : Décomposition de l'hydrogramme selon la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement pour la crue du 01/07/2007</i>	51
<i>Figure 27 : Décomposition de l'hydrogramme selon la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement pour la crue du 07/08/2007</i>	52
<i>Figure 28: Représentation des variables (concentrations en métaux et MES) sur les 2 axes principaux après ACP package FactoMineR</i>	54
<i>Figure 29 : Projection après ACP des observations des concentrations sur les eaux de la Morcille à la station des Versauds et des potentiels End-Members</i>	55

8. TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure 30 : Décomposition de l'hydrogramme par la méthode EMMA avec 4 traceurs événement de crue du 01/07/2007.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 31 : Décomposition de l'hydrogramme par la méthode EMMA avec 4 traceurs événement de crue du 07/08/2007.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 32 : Evolution des concentrations en pesticides dans l'eau de la Morcille en fonction de l'apport des différentes composantes de l'écoulement lors de la crue du 7 août 2007 - méthode du traceur majoritaire.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 33 : Evolution des concentrations en pesticides dans l'eau de la Morcille en fonction de l'apport des différentes composantes de l'écoulement lors des crues du 1 juillet et 7 août 2007 - méthode du traceur majoritaire.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 34 : Piezomètres de Saint-Joseph et rase pour récolter le ruissellement.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 35 : Tranchée expérimentale pour recueillir l'eau de la subsurface de la parcelle de Ruyère et préleveur automatique.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 36 : Disposition des piézomètres sur le versant de Saint Joseph (Rousseau 2011).....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 37 : Structure cristallographique d'une argile silicatée.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 38 : Exemple de diagramme de mélange $C=f(\text{salinité})$ pour un estuaire (Swarzenski et al 2003).....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 39 : Relation empirique entre la concentration en MES et l'intensité de pluie pondérée.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 40 : Evolution du débit et de la concentration en sulfate au cours de l'évènement du 02/08/07.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 41 : Evolution du débit et de la concentration en calcium au cours de l'évènement du 02/08/07.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 42 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme $\ln(\text{débit})$ de l'épisode du 26 mai 2007.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 43 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme $\ln(\text{débit})$ de l'épisode du 2 août 2007.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 44 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme $\ln(\text{débit})$ de l'épisode du 17 septembre 2007.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 45 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions événement du 17/09/07.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 46 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions événement du 26/05/07.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 47 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions événement du 02/08/07.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 48: Distribution des concentrations en cuivre de 2006 à 2012 dans les eaux de la Morcille entre site amont (Saint-Joseph) et site aval (Les Versauds) 170 prélèvements par site.</i>	<i>84</i>
<i>Figure 49: Distribution des concentrations en rubidium de 2007 à 2012 dans les eaux de la Morcille entre site amont (Saint-Joseph) et site aval (Les Versauds) 145 prélèvements par site.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 50: Fonctionnement hydrogéologique au transect de Saint-Joseph (Orquevaux, 2010).....</i>	<i>86</i>

10 Annexes

10.1 Sites clés du bassin de la Morcille

Puits « Source Morcille »	Puits « Ducroux » (Site 1 : St Joseph)	Puits « Dufour » (Site 2 : « les Versauds »)
		

Parcelle expérimentale de Saint Joseph	Parcelle expérimentale de Ruyère
	
	
<p data-bbox="124 1832 778 1899"><i>Figure 34 : Piezomètres de Saint-Joseph et rase pour récolter le ruissellement</i></p>	<p data-bbox="805 1832 1544 1899"><i>Figure 35 : Tranchée expérimentale pour recueillir l'eau de la subsurface de la parcelle de Ruyère et préleveur automatique</i></p>

10.2 Disposition des piézomètres sur le versant de Saint-Joseph

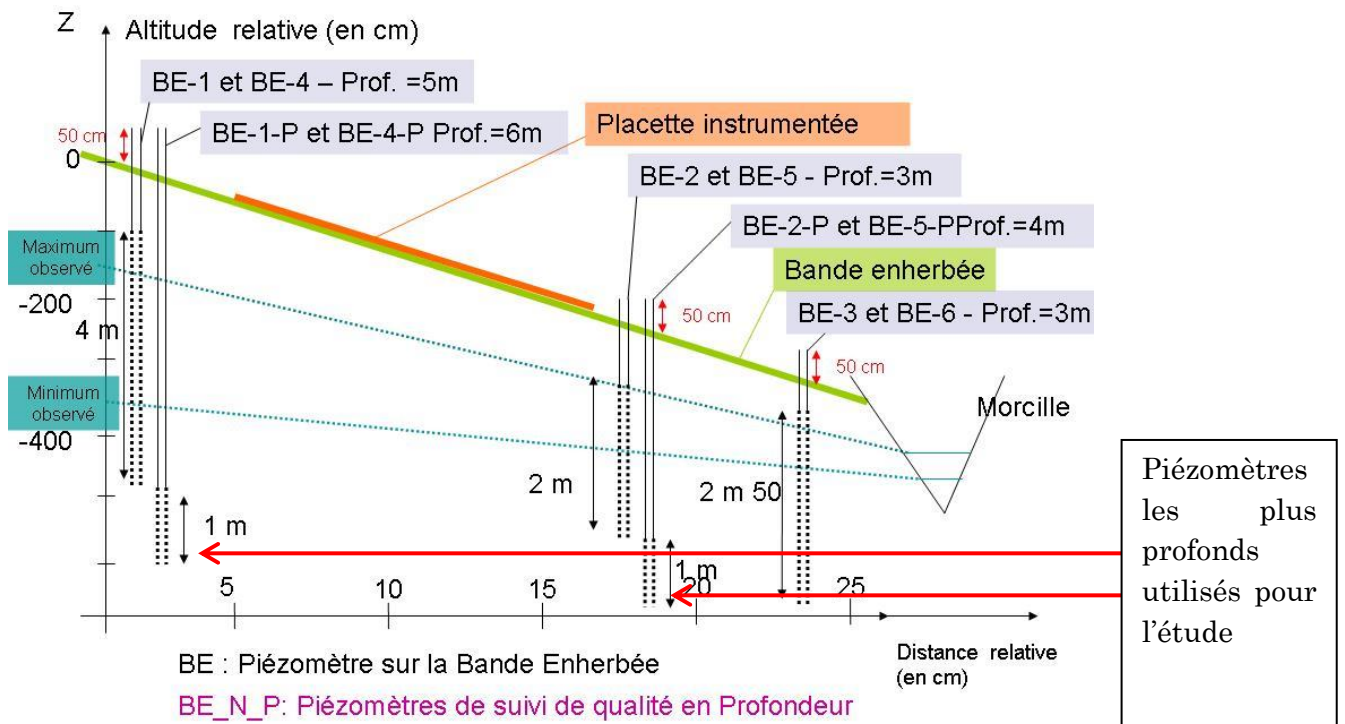


Figure 36 : Disposition des piézomètres sur le versant de Saint Joseph (Rousseau 2011)

10.3 Caractéristiques de l'argile

- Les argiles sont principalement structurées en feuillets bidimensionnels silicatés qui résultent de l'empilement de couches octaédriques (jaune) d'hydroxyles et tétraédriques (blanc) d'oxygène.

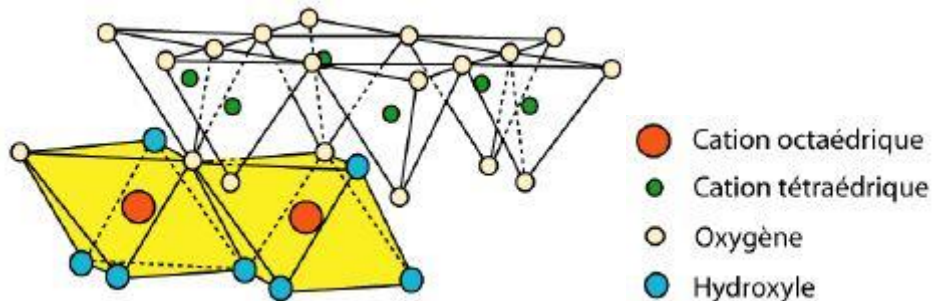


Figure 37 : Structure cristallographique d'une argile silicatée

Les mécanismes d'adsorption de l'argile sont nombreux et complexes à décrire, on en retiendra 3 principaux :

- L'insertion de cations métalliques de diverses valences dans les cavités (Mg^{2+} ou Al^{3+})
- La charge de ces cations étant variable, il en résulte un déficit de charge en surface des couches et des ions dits « compensateurs » se placent entre chaque feuillet pour compenser
- Il y'a aussi la présence de réactions acides-bases (selon Lewis) avec les groupes hydroxyles

10.4 Synthèse bibliographique d'études utilisant le mixing modèle appliqué à des éléments majoritaires.

Tableau 17: Liste non exhaustive d'études et leurs contextes utilisant le Mixing Model avec une espèce majoritaire(modèles à 2,3 ou 4 écoulements)

Nom de l'étude Auteur(s) Revue Année	Espèces chimiques utilisées comme traceur	Écoulement(s) suivi(s)	Caractéristiques du bassin (si indiquées) : Superficie, relief, type de sols, climat et pluviométrie
Determination of the Ground-Water component of Peak-Discharge from the chemistry of total Runoff George F. Pinder and John f. Jones Water resources research 1969	Ca^{2+} Mg^{2+} Na^+ Cl^- SO_4^{2-} HCO_3^-	Nappe, modèle à deux écoulements	3 sous-bassins en Nouvelle Ecosse (climat continental, froid et humide) arborés entre 3,5 et 8 km ² . Dénivelées comprises entre 100 et 280 mètres. Généralement socle de schiste argileux, grès, sol constitué de sédiments glaciaires.
A Comparison of Chemical and Isotopic Hydrograph Separation Richard P.Hooper and Christine A. Shoemaker Water resources research 1986	SiO_2 δD	“Eau Ancienne” Modèle à 2 écoulements	Bassin de 0.42 km ² dans le New-Hampshire (US). Socle de granit et schistes métamorphiques. Sol composé de sédiments glaciaires très poreux et d'une fine couche de matière organique en surface. Hauteurs entre 2380 m et 1780 mètres Pluviométrie de 1470 mm/an dont 30% de neige
Hydrograph Separation : a Comparison of Geochemical and Isotopic Tracers Christoph Wels., R. Jack Cornett and Bruce D. Lazerte Journal of Hydrology 1990	δD	Ruissellement, Modèle à 3 écoulements	Bassin de 0.05 km ² dans le Muskoka Haliburton (Sud du bouclier Canadien). Dénivelée entre 420 e 400 mètres. Podzosol sableux (63%,-86%) avec faible contenu en argile et faible CEC, socle de gneiss granitique. Grande présence de forêts. Pluviométrie de 1000 mm/an dont 25% de neige
	SiO_2 Mg^{2+}	Nappe, modèle à 3 écoulements	
Erosion chimique et mécanique dans le bassin de l'Amazonie. Evaluation du ruissellement par la méthode dite des réservoirs à contributions variables Yves Tardy, Jefferson Mortatti and Jean-Luc Probst Earth and Planetary Science 1995	Carbone Particulaire Organique Fraction Fine/ Grosse Matières En Suspensions Fines/Grosses (POCF/POCC, SSD/ SSC)	Ruissellement	Bassin de l'Amazonie...

9.ANNEXES

<p>Four-Component Hydrograph Separation Using Isotopic and Chemical Determinations in an Agricultural Catchment in Western France P. Merot, P. Durand and C. Morisson Phys.Chim.Earth Vol 20 1995</p>	SO_4^{2-}	Subsurface, modèle à 4 écoulements	<p>Sous-bassin de Coet Dan Nord-Ouest France de 4.9 km². Climat océanique. Reliefs compris entre 65 et 137 mètres. Socle de schistes. Sol de lèss et débris de schistes (limons issus de l'érosion éolienne). Précipitation de 700 mm/an Agriculture intensive et pâturâges.</p>
	Cl^-	Nappe, modèle à 4 écoulements	
	^{18}O	Ruissellement, modèle à 4 composantes	
	Le dernier compartiment est l'eau tombant directement dans le cours d'eau		
<p>Variation in stream water chemistry and hydrograph separation in a small drainage basin Daniel Caissie, Tom L. Pollock, Richard A. Cunjak Journal of Hydrology 1996</p>	<p>Conductivité Ca^{2+} Na^+ Mg^{2+} K^+</p>	Nappe, modèle à 2 écoulements	<p>Basin Catamaran Brook de 52 km² dans le Canada. Sol fait de sédiments glaciaires et fluviaux. Présence de forêts, peu urbanisé. Pluviométrie de 754 mm/an</p>
<p>Contribution of groundwater and overland flows to storm flow generation in a cultivated Mediterranean catchment. Quantification by natural chemical tracing O. Ribolzi P. Andrieux, V. Valles, R. Bouzigues, T. Bariac, M. Voltz Journal of Hydrology 2000</p>	Cl^-	Nappe, Modèle à 3 écoulements	<p>Bassin viticole de 0.91 km² dans le Sud de la France (Roujan). Climat méditerranéen. Dénivelée de 50 mètres. Occupé à 80% par de la vigne. Sol de calcaires et de dépôts lagunaires. Socle de sédiments marins imperméables Pluviométrie de 650 mm/an</p>
	NO_3^-	Ecoulement de subsurface, Modèle à 3 écoulements	
<p>Hydrograph separation in a mountainous catchment —combining hydrochemical and isotopic tracers S.Hoeg, S.Uhlenbrook and Ch. Leibungdut Hydrological Processes 2000</p>	^{18}O	Ruissellement, modèle à 3 écoulements	<p>Bassins de 18,4 km² et de 40 km² dans la forêt noire en Allemagne. Dénivelée de 900 mètres : altitudes comprises entre 584 et 1493 mètres. Sols perméables sur gneiss. 75% de forêts, 23% de pâturages et urbanisation inférieure à 2%. Pluviométrie de 1700 mm/an</p>
	SiO_2 Conductivité	Nappe, modèle à 3 écoulements	
<p>Hydrograph separations in a mesoscale mountainous basin at event and seasonal timescales. Stefan Uhlenbrook,1 Markus Frey,2 Christian Leibunggut,1 and Piotr Maloszewski Water resources research 2002</p>	Cl^- SiO_2 ^{18}O (détermination du temps de résidence)	Nappe, modèle à 3 écoulements	
	K^+ ^{18}O (idem)	Ecoulement de Subsurface, modèle à 3 écoulements	

9.ANNEXES

<p>Hydrograph separation using hydrochemical tracers in the Makanya catchment, Tanzania Marloes L.Mul, Robert K.Mutiibwa, Stefan Uhlenbrook, Hubert H;G. Savenije Physics and Chemistry of the Earth 2008</p>	<p>Conductivité Ca^{2+} Mg^{2+} Na^+ Cl^- SO_4^{2-} HCO_3^- K^+ F^-</p>	<p>Nappe, modèle à deux écoulements</p>	<p>2 sous-bassins en climat semi-aride en Tanzanie de 8,4 et 14,2 km². Dénivelée de 1300 mètres : altitudes comprises entre 700 et 2000 mètres. Saison des pluies courtes d'une durée moyenne de 2 mois pluviométrie compris entre 5550 et 700 mm/an.</p>
<p>Trace Element and Pesticide Dynamics During a Flood Event in the Save Agricultural Watershed: Soil-River Transfer Pathways and Controlling Factors D. El Azzi & J. L. Probst & R. Teisserenc & G. Merlina & D. Baqué & F. Julien & V. Payre-Suc & M. Guiress Water Air Soil Pollut 2016</p>	<p>PO_4^{3-}</p>	<p>Nappe, modèle à 3 écoulements</p>	<p>Bassin pour l'agriculture (anthropisé a 90%) du « coteaux de Gascogne » (Sud-Ouest de la France) de 1110 km².Dénivelée de 500 mètres : relief compris entre 638 et 103 mètres. Climat océanique avec une pluviométrie de 750 mm/an. Socle calcaire-argileux. 90% de sols calciques composés à 50% d'argile. Forte érosion.</p>
	<p>MES</p>	<p>Ruissellement, modèle à 3 écoulements</p>	

10.5 Diagrammes de mélange et conservativité

Les diagrammes de mélange ont une autre application en plus de vérifier la convexité du mélange : ils ne permettent pas de valider le caractère conservatif d'une espèce mais sont en revanche un moyen supplémentaire pour l'infirmier (Christophersen, et al., 1990). En effet, si ces deux espèces sont conservatives le mélange est décrit par des segments avec des cassures nettes (phénomènes de dilutions multiples). Si les espèces ne sont pas conservatives (création ou disparition de l'espèce) on observe une courbure qui selon qu'elle soit convexe ou concave traduit une création ou disparition de l'espèce, celle-ci n'est donc pas conservative et doit être exclue. Ces diagrammes sont utilisés en chimie environnementale estuarienne (grandes zones de mélanges entre eau salée et eaux douces) ou minière (Nordstrom, 1985). Un exemple est décrit ci dessous pour un mélange entre un radionucléide et les sels dans un estuaire.

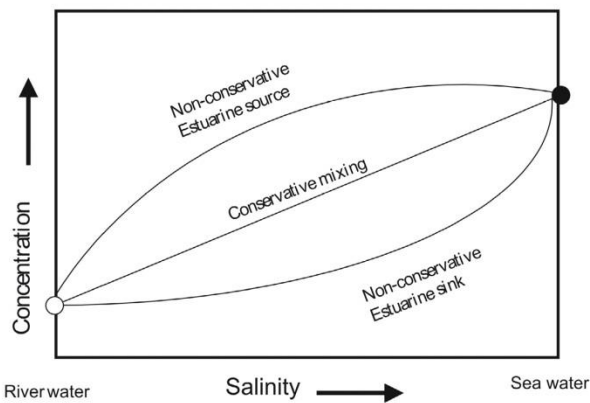


Figure 38 : Exemple de diagramme de mélange $C=f(\text{salinité})$ pour un estuaire (Swarzenski et al 2003)

10.6 Formalisation de l'ACP

Pour formaliser, soit X la matrice $n \times p$ de données, n étant chaque échantillon (observation) pour laquelle p espèces ont été mesurées. La concentration $C_{n,p}$ est donc la concentration de la pième espèce à la nième observation.

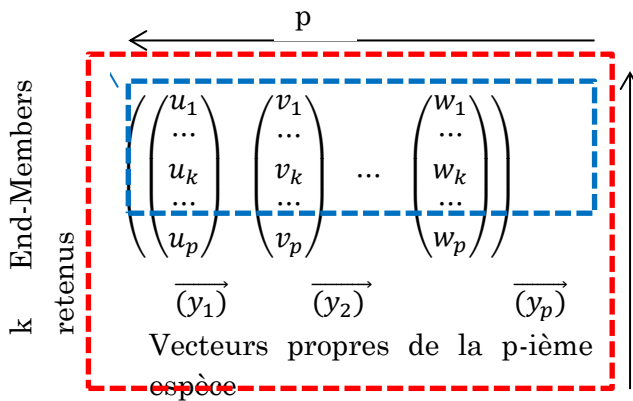
Chaque échantillon est appelé x_i , qui est un vecteur de dimension $1 \times p$.

Observation x_i

$$X = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,p} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ C_{n,1} & C_{n,2} & \dots & C_{n,p} \end{pmatrix}$$

Matrice des données X de dimension $n \times p$
 n échantillons
 p espèces

Les k solutions sources linéairement indépendantes peuvent être écrites comme une matrice B de dimension $k \times p$, ou chaque ligne de B, b_i (dimension $1 \times p$) est un End-Member, concrètement un vecteur propre issu de la diagonalisation de la matrice de corrélation de X. Concrètement, le vecteur propre possède p coordonnées mais entre 80 et 90% de la variabilité est contenue dans les k end members et donc $k < p$. Généralement $2 \leq k \leq 4$. Ainsi on ne retiendra que k-premières coordonnées des vecteurs propres $[(\vec{y}_1), (\vec{y}_2) \dots (\vec{y}_p)]$.



Matrice A constituée des vecteurs propres de la matrice de corrélation de X de dimension $p \times p$

Matrice B de dimension $k \times p$:
 k End-Members
 p espèces
 Formée de k solutions sources de dimension $1 \times p$

Si chaque échantillon est un mélange exact et conservatif de ces k End-Members il existe un vecteur ligne l_i de dimension $1 \times k$ tel que :

$$x_i = l_i B$$

Ou chaque élément de l_i est égal ou supérieur à 0 et la somme de tous les éléments est égale à 1. En terme mathématiques, x_i est une combinaison convexe des End-Members b_j . En termes pratiques, l_i contient l'information sur la proportion des différents End-Members dans les n observations.

La suite de la méthode EMMA consiste à résoudre l'équation du mixing model (1), pour l_i , la part des k End-Members à l'écoulement à l'instant i lors de l'observation x_i .

9. ANNEXES

Ici aussi la part du k-ième End-Member est déterminée par la contrainte que la somme des éléments de l_i (les débits des différentes composantes) est égale à 1 (première équation de mélange) et donc cette contrainte sera introduite mathématiquement par le vecteur nul en terme de End-Members (eau pure avec aucune espèce dissoute) ; un vecteur constitué de 1 .

En adoptant là aussi la méthode des moindres carrés on obtient dans l'espace U:

$$l_i^* = x_i B^T (B B^T)^{-1} \quad [\text{Draper and Smith, 1981}]$$

Pratiquement il convient de choisir parmi les potentiels End-Members, ceux qui sont les plus proches de l'espace U, c'est-à-dire la distance euclidienne la plus courte. La distance euclidienne entre un End-Member b_j et l'espace U est donnée par :

$$d_j = \|b_j - b_j^*\|$$

Où b_j^* indique la projection orthogonale de l'End-Member dans l'espace U. C'est le vecteur dans l'espace U le plus proche de b_j au sens des moindres carrés.

Tout comme pour x_i^* , b_j^* se calcule de la façon suivante :

Les observations sont projetées selon la formule matricielle :

$$x_j^* = x_j B^T (B B^T)^{-1} B$$

$$b_j^* = b_j B^T (B B^T)^{-1} B$$

Rétrospectivement on peut vérifier la corrélation entre les valeurs prédites (en recalculant la chimie du cours d'eau) et observées expérimentalement de concentrations. Les espèces choisies étant potentiellement plus nombreuses dans cette méthode cela accroît le nombre de vérifications.

10.7 Courbe empirique de concentration en MES en fonction de la régularité de la pluie.

Contrairement à la nappe, fixer une concentration pour le ruissellement est difficile étant donné que celui-ci est plus ou moins chargé en matières en suspension d'un évènement à l'autre.

Le bassin de la Morcille est caractérisé par des évènements pluvieux de trois types selon les saisons : « Eté 1, Eté 2, Hiver » (Orquevaux, 2010). Des prélèvements de différents ruissellements lors d'évènements pluvieux ont été effectués lors d'une thèse se déroulant entre 2013 et 2016.

Les évènements de type « Eté » ont été retenus³⁰ et confrontés aux volumes de pluie tombée. Les pluies intenses étant génératrices de ruissellement hortonien et donc potentiellement de MES, les lames précipitées ont été multipliées par un coefficient dépendant l'intensité avec laquelle elle sont été précipitées puis sommées. Ce nouveau volume de pluie tombée a été divisé par la durée du prélèvement. Ce coefficient de « régularité de la pluie » a été confronté à la concentration moyenne de MES de chaque évènement (6) et une relation empirique a été trouvée entre les deux.

En faisant cette même analyse sur les volumes de pluie tombée des évènements Eté de 2007 des concentrations moyennes de MES pour le ruissellement ont été calculées avec la formule d'interpolation

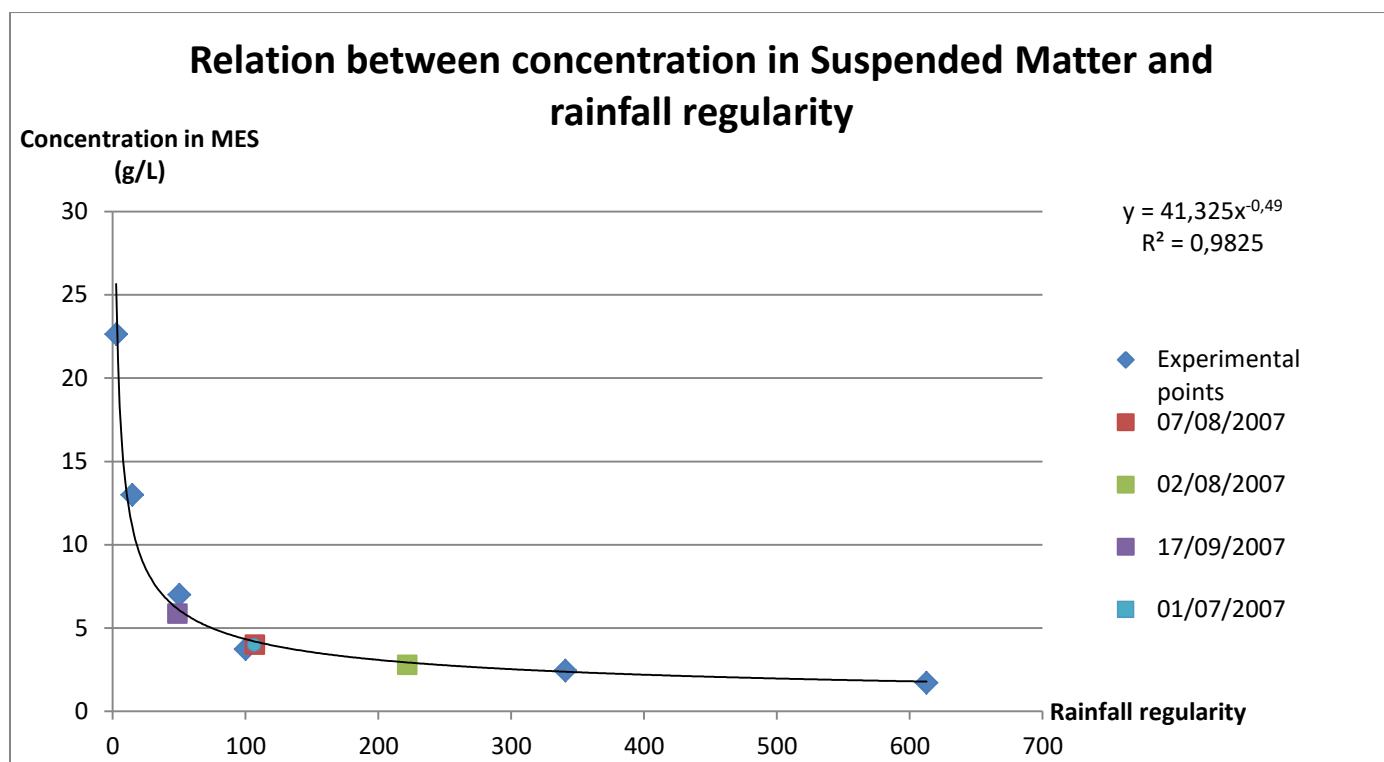


Figure 39 : Relation empirique entre la concentration en MES et l'intensité de pluie pondérée

³⁰ On ne retient pas les évènements de type hiver car la dynamique d'exportation des MES diffère (Orquevaux, 2010)

10.8 Variations des concentrations de calcium et de sulfate avec le débit

On constate un comportement quasiment identique entre le sulfate et le calcium au cours de la crue : des variations suivant celles du débit, témoignant d'une forte concentration dans le ruissellement et donc à la surface du sol. En fin de crue, le calcium continue d'augmenter traduisant sa présence naturelle dans la nappe phréatique

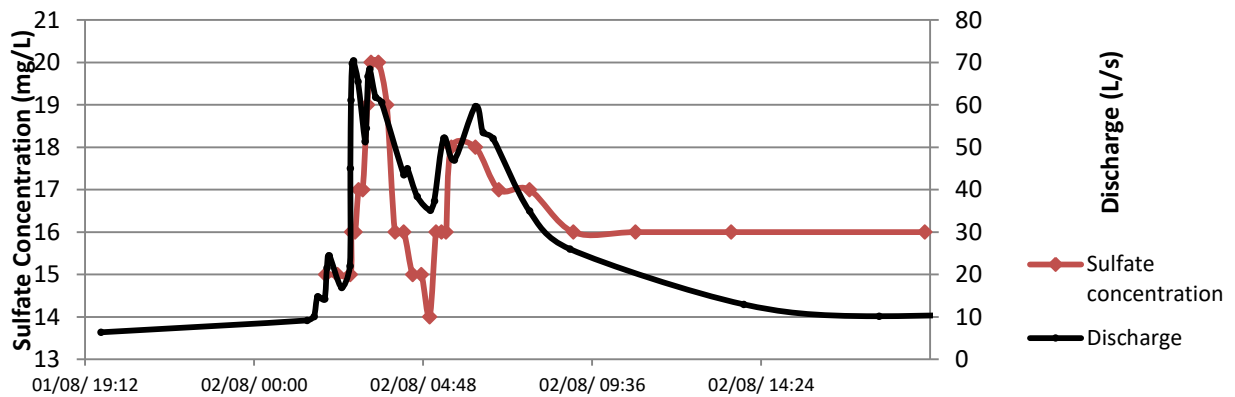


Figure 40 : Evolution du débit et de la concentration en sulfate au cours de l'évènement du 02/08/07

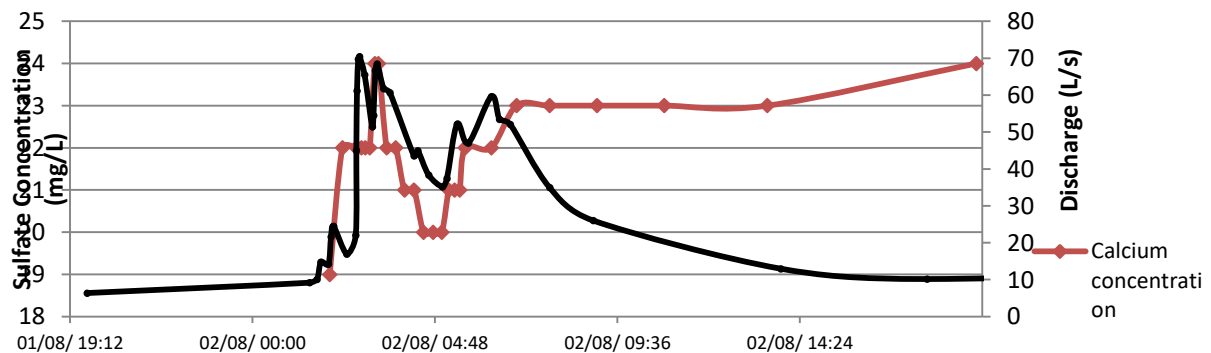


Figure 41 : Evolution du débit et de la concentration en calcium au cours de l'évènement du 02/08/07

10.9 Tracés des tangentes de récessions des autres évènements et décompositions graphiques

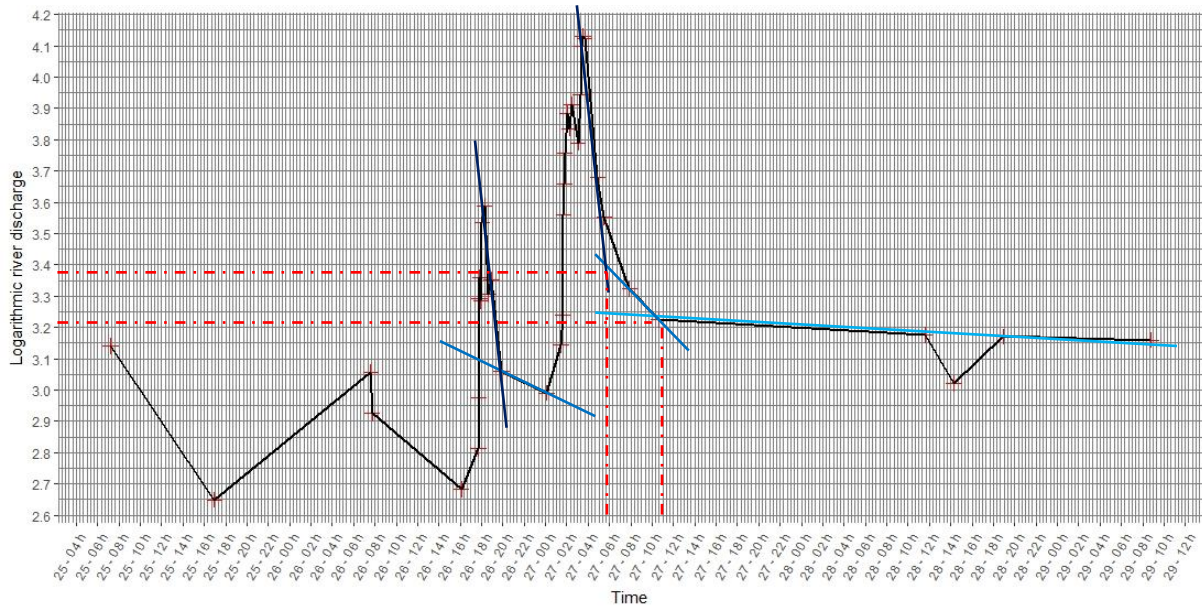
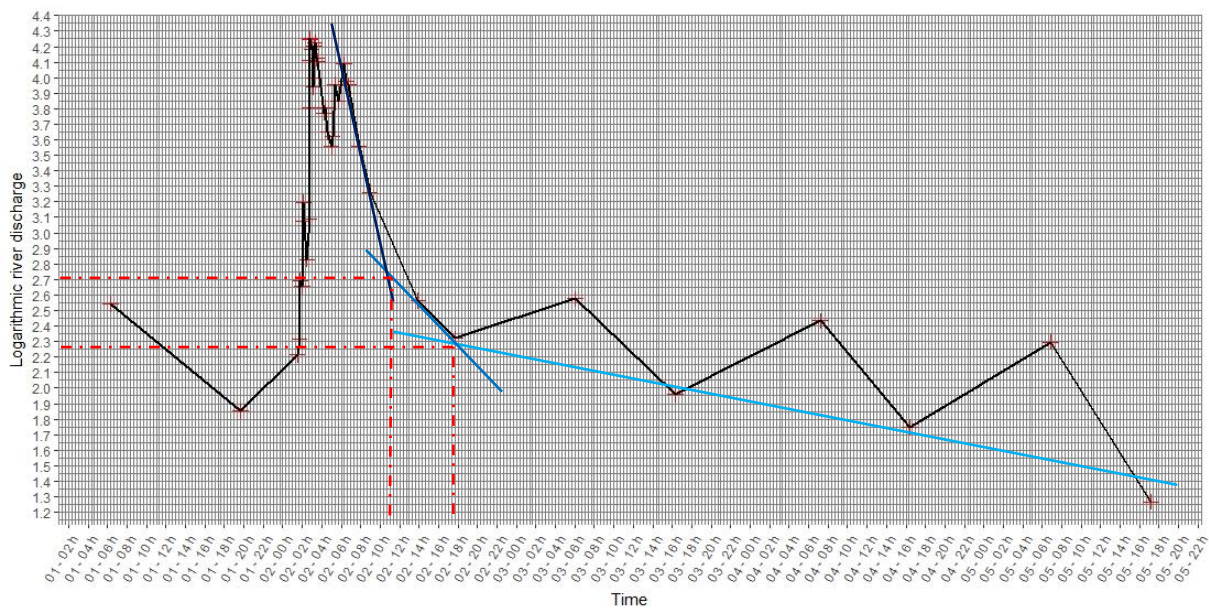


Figure 42 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme ln(débit) de l'épisode du 26 mai 2007



9.ANNEXES

Figure 43 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme ln(débit) de l'épisode du 2 août 2007

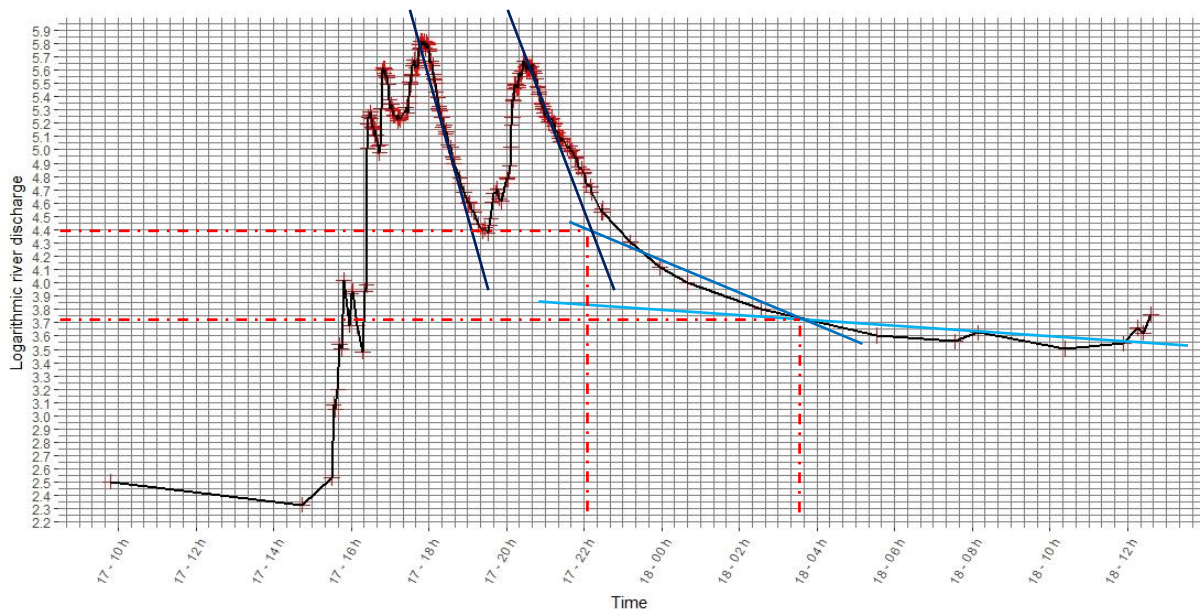


Figure 44 : Tracé des tangentes de récessions et points caractéristiques de l'hydrogramme ln(débit) de l'épisode du 17 septembre 2007

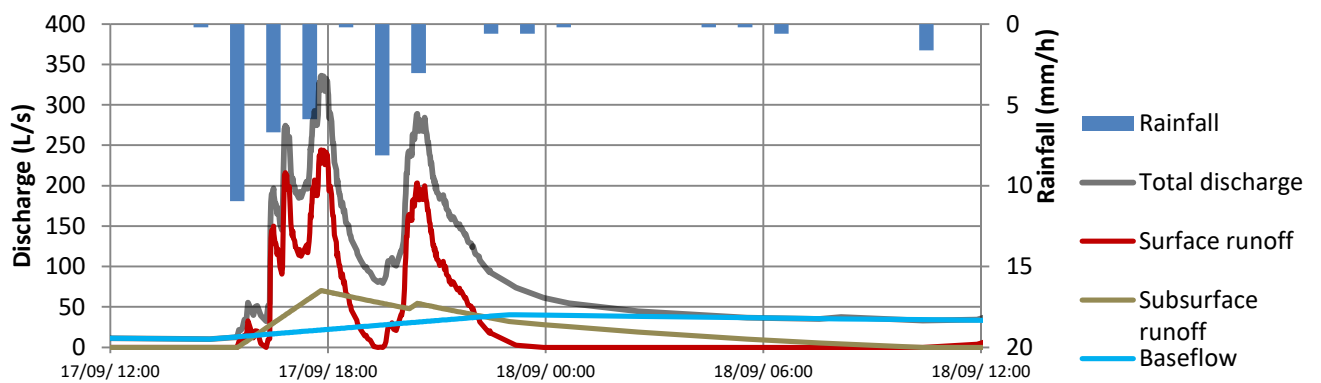
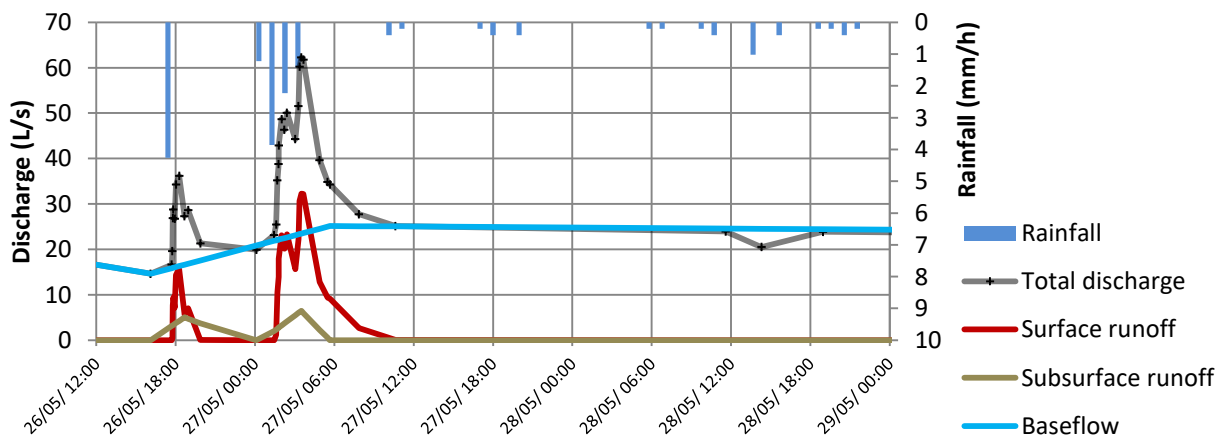


Figure 45 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions événement du 17/09/07



9.ANNEXES

Figure 46 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions évènement du 26/05/07

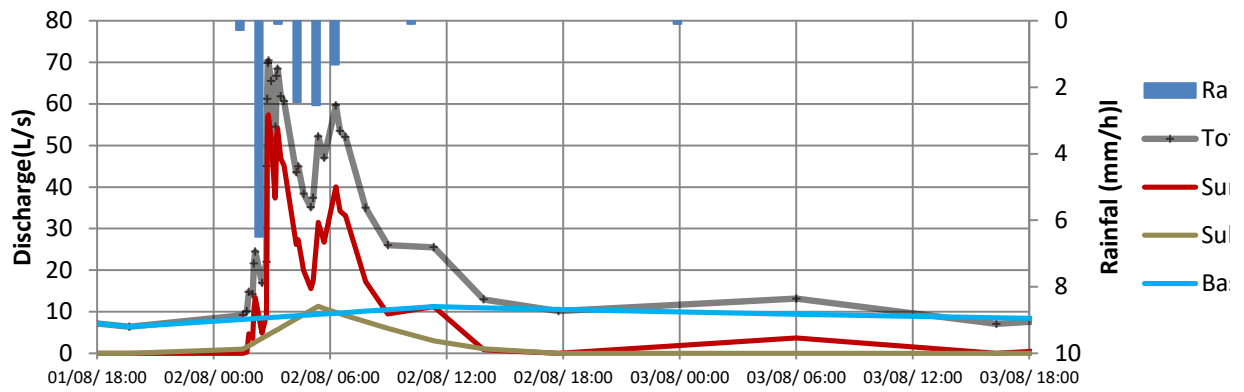
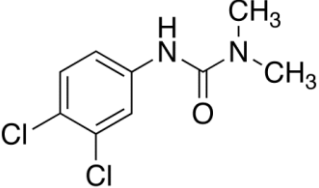
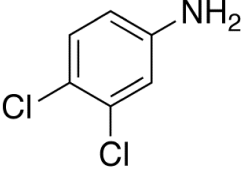
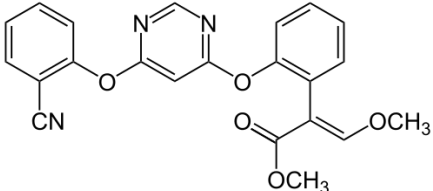
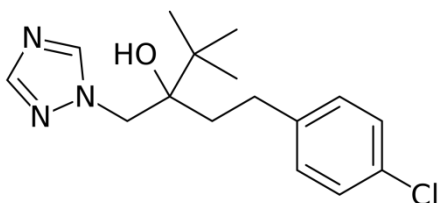
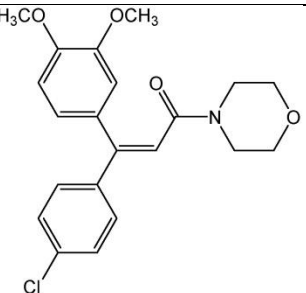
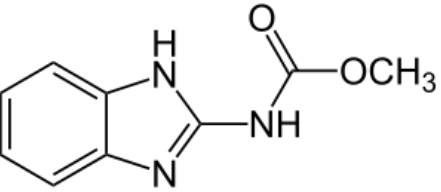


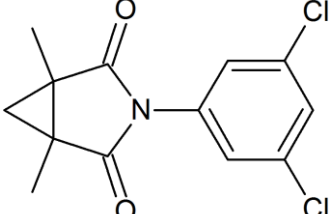
Figure 47 : Décomposition graphique de l'hydrogramme par analyse des récessions évènement du 02/08/07

10.10 Programme R pour la résolution des systèmes d'équations de la méthode du traceur majoritaire de l'écoulement

```
1 setwd("C:/Users/adrien.delaval/Documents")
2 library(nnls)
3 #enter the name of the observations csv file
4 n=dim(Data_chimie_evnt020807)[1]
5
6 cosobs=rep(1,n)# creation of vector of 1 to constrain observations
7 #asks the two tracers in input
8 e1<-readline("Choose the column of an aquifer tracer")
9 e2<-readline("Choose the column of a surface runoff tracer")
10 e1 <- as.numeric(unlist(strsplit(e1, ",")))
11 e2 <- as.numeric(unlist(strsplit(e2, ",")))
12 #Creation of observations matrix for the chosen elements (columns e1 and e2)
13 B=cbind(cosobs,Data_chimie_evnt020807[,e2],Data_chimie_evnt020807[,e1])
14
15
16
17 Bbis=t(B) #rows and columns transposition
18 A=as.matrix(End_Membersbis[c(1:3),2:4])
19 #extraction of the concentration of choosen species
20
21 Iresultat=cbind(rep(NA,n),rep(NA,n),rep(NA,n))#Creation of empty vector results
22 Iresid=cbind(rep(NA,n),rep(NA,n),rep(NA,n))
23 for(i in 1:n){Iresultat[i,]=coefficients(nnls(A,Bbis[,i]))}
24 #filling the answer vector solving the systme with nnls
25 write.csv(Iresultat,file="Hydrographsep.csv")
26 #fillinf the second answer vector with residuals
27 for(i in 1:n){Iresid[i,]=residuals(nnls(A,Bbis[,i]))}
28 Iresid
29 write.csv(Iresid,file = "résidus.csv")
30
```

10.11 Les pesticides suivis sur la Morcille à la station des Versauds lors de la campagne de 2007

Nom de formulation	Nom UICPA	Formule développée	Usage	Caractéristiques physico-chimiques
Diuron (DIU)	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée		Herbicide	DT 50 photolyse :173j DT 50 biodegradation : 372 j Koc :355 Solubilité :35,6 mg/L
Dichloroaniline (DCA)	1-amino-3,4-dichlorobenzène		Produit de dégradation du diuron	Koc :195 DT 50 photolyse :8 h DT50 biodegradation:470 - 1500 j
(DCPMU)	3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthylurée			DT50 : 28 jours Koc :284 Solubilité :42 mg/L
Azoxystrobine (AZS)	Méthyl (E)-2-[2[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phényl]-3-méthoxyacrylate		Fongicide	DT50 photolyse :18 j Koc : 423 Solubilité :6,7 mg·L
Tébuconazole (TBZ)	(RS)-1-p-chlorophényl-4,4-diméthyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylméthyl)pentan-3-ol		Fongicide	DT50 photolyse : 3j DT50 bio : 62 j Koc :992 Solubilité :29 mg/L
Diméthomorphe (DMM)	4-[3-(4-Chlorophényl)-3-(3,4-diméthoxyphényl)acryloyl]morpholine		Fongicide	DT 50 photolyse : 28-107 j Koc :290-566 Solubilité :47,2 mg/L
Carbendazime (CBZ)	benzimidazole-2-ylcarbamate de méthyle		Fongicide	DT50(hydrolyse) :350 j a 22°C pH 7 Koc : 200-246 Solubilité : 80 mg/L

Procymidone (PCM)	3-(3,5-dichlorophenyl)- 1,5-dimethyl-3- azabicyclo[3.1.0]hexane- 2,4-dione		Fongicide	DT 50 (photolyse) : 8 j Koc : 199-513 Solubilité : 2,46 mg/L
----------------------	---	---	-----------	---

10.12 Pistes supplémentaires pour comprendre le fonctionnement du bassin versant

Pour les métaux, les concentrations en cuivre et rubidium ont attiré notre attention pour pousser la réflexion plus loin et leurs concentrations dans différents compartiments sont recensées Tableau 18. On rappelle que l'amont du bassin versant est beaucoup plus forestier et que la vigne y est moins présente sur l'aval du bassin. L'impact des pratiques agricoles (traitements au cuivre, soufre, amendements) y est donc potentiellement moins marqué.

Tableau 18 : Concentrations en rubidium dans différents compartiments du bassin de la Morcille

Compartiment	Source Morcille n=7-14	Piezo 2P n=2	Piezo vigne n=2	Puits Ducroux n=7-14	Ruissellement Saint Joseph n=1	Ruissellement Ruyères n=1
Concentration en cuivre µg/L	Moyenné 0,41	0,4-1,5	0,23-0,74	Moyenné 13,1	48	35,7
Concentration en rubidium µg/L	Moyenné 4,6	1,9-1,8	3,4-3,1	moyenné 18,1	9,3	3,54

10.12.1 Cas du cuivre

Nous avons vu en 5.4 lors des réflexions sur les traceurs que des compartiments possédaient certains éléments chimiques en concentrations élevées du fait d'une pollution anthropique. Cela peut aussi se confirmer avec les pratiques agricoles classiques.

Par exemple, le cuivre issu de la « bouillie bordelaise » est donc en théorie présent en plus grandes quantités sur les parcelles cultivées en aval.

Pour tenter de répondre à cette question nous avons tracé la distribution des concentrations en cuivre dans les eaux de surface entre le site amont (Saint-Joseph) et le site aval (Les Versauds) en Figure 48

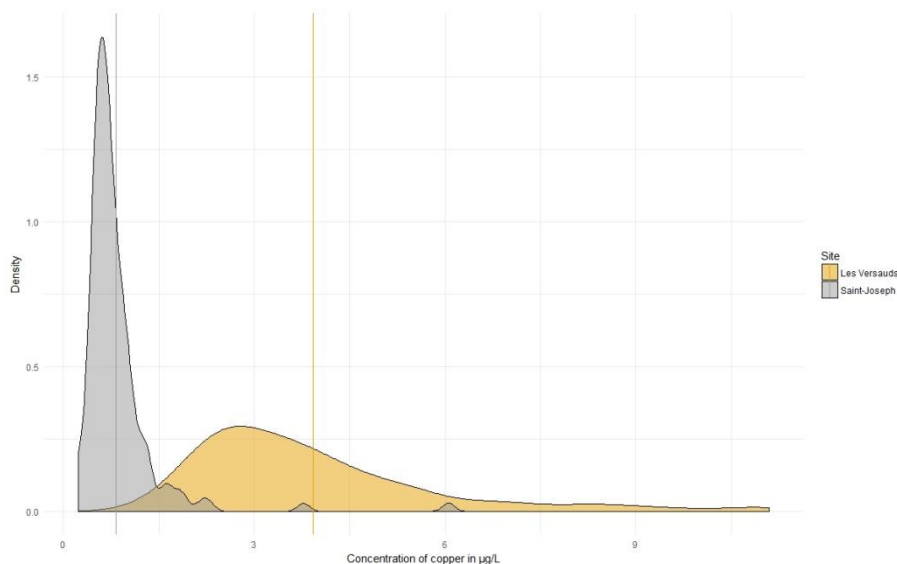


Figure 48: Distribution des concentrations en cuivre de 2006 à 2012 dans les eaux de la Morcille entre site amont (Saint-Joseph) et site aval (Les Versauds) 170 prélèvements par site.

On constate qu'en moyenne les concentrations de cuivre dans les eaux de la Morcille à Saint-Joseph sont de 0,8 µg/L tandis qu'elles sont de 4 µg/L aux Versauds.

Ces concentrations augmentent, comme nous l'avons vu en 5.4.3.1 avec le débit. Toutefois, cette tendance est beaucoup moins forte au site de Saint-Joseph où l'amplitude des concentrations est beaucoup plus restreinte.

De ces deux observations et des analyses, on peut émettre 2 hypothèses à confirmer par des analyses supplémentaires :

- Les concentrations en cuivre des eaux de la nappe d'accompagnement et de la subsurface sont plus basses à Saint-Joseph qu'aux Versauds.
- Le ruissellement est moins concentré en cuivre entre la source et Saint-Joseph ou bien, il participe plus faiblement au débit de crue qu'en aval.

10.12.2 Cas du rubidium

Comme déjà évoqué en 5.4.3 le rubidium est un élément d'origine non anthropique. Les concentrations en rubidium de différentes eaux souterraines et de surface du bassin de la Morcille ont été recensées Tableau 18.

Les concentrations observées, d'une part dans le ruissellement prélevé sur une des parcelles de Saint-Joseph d'autre part, dans l'eau de la source Morcille et dans les eaux souterraines sont plus hautes que pour les autres compartiments et laissent à penser que le rubidium est présent en concentrations plus hautes dans au moins un des 3 compartiments en amont. Comme pour le cuivre, nous avons tracé la distribution des concentrations en rubidium entre Saint-Joseph et les Versauds en Figure 49.

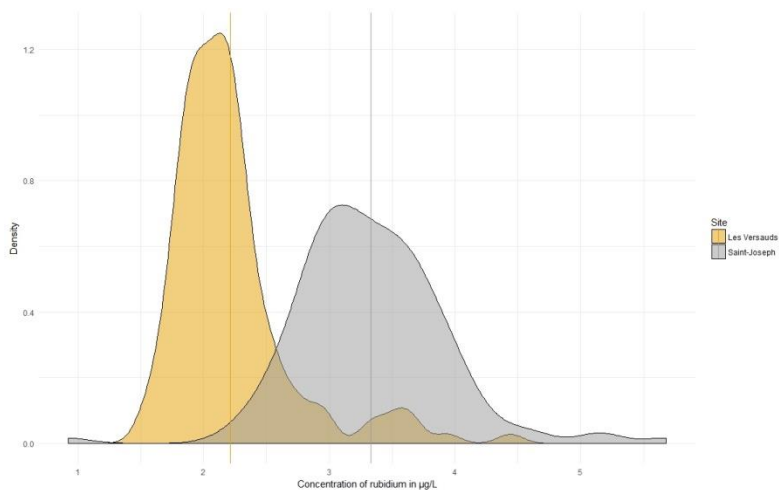


Figure 49 : Distribution des concentrations en rubidium de 2007 à 2012 dans les eaux de la Morcille entre site amont (Saint-Joseph) et site aval (Les Versauds) 145 prélèvements par site.

Ici, on constate le phénomène opposé, les concentrations en rubidium dans les eaux de la Morcille au niveau de Saint-Joseph sont en moyenne de 3,4 µg/L alors qu'elles possèdent une concentration moyenne de 2,2 µg/L aux Versauds. Tout comme pour le cuivre, ces concentrations ont tendance à augmenter avec la crue.

De ces observations et des analyses à disposition Tableau 18 on constate que la concentration de rubidium de la nappe d'accompagnement de Saint-Joseph est tout de même plus faible que la concentration observée dans l'eau de surface à la même hauteur et ce, même en l'absence de précipitation et donc d'un apport de rubidium par le ruissellement ce qui suggère que le rubidium est apporté par une composante supplémentaire en période hors-crue.

10.12.3 Synthèse

Pour les 2 éléments étudiés mais en général pour la plupart des éléments d'origine naturelle suivis, les concentrations du cours d'eau à Saint-Joseph sont globalement plus faibles que pour la nappe d'accompagnement et on peut donc en déduire que la chimie de l'eau de la Morcille au niveau de Saint-Joseph en l'absence de précipitations est principalement fixée par un apport d'eau autre que la nappe.

Cet apport principal d'eau peut être d'une part la source qui présente une signature chimique proche de l'eau de la Morcille à la hauteur de Saint-Joseph pour les éléments d'origine naturelle. Cependant, les concentrations de certains polluants anthropiques (cuivre et arsenic) à Saint-Joseph sont plus hautes que pour la source, ce qui suggère que déjà à la hauteur de Saint-Joseph il y'a une pollution modérée du cours d'eau et ce même en période de base. Ces éléments pourraient être apportés en période hors-crue par la subsurface qui aurait, pour les traceurs naturels, une signature chimique assez proche de la source.

L'hypothèse de polluants apportés par la subsurface mais non détectés dans la nappe d'accompagnement alors que généralement la subsurface se mélange avec la nappe avant exfiltration peut sembler étrange. Cependant, cela est cohérent avec l'analyse hydrogéologique effectuée en 2007 où le fonctionnement du site de Saint-Joseph est

décrit Figure 50. Si les conditions le permettent, les écoulements de subsurface semblent pouvoir rejoindre le cours d'eau sans mélange avec la nappe.

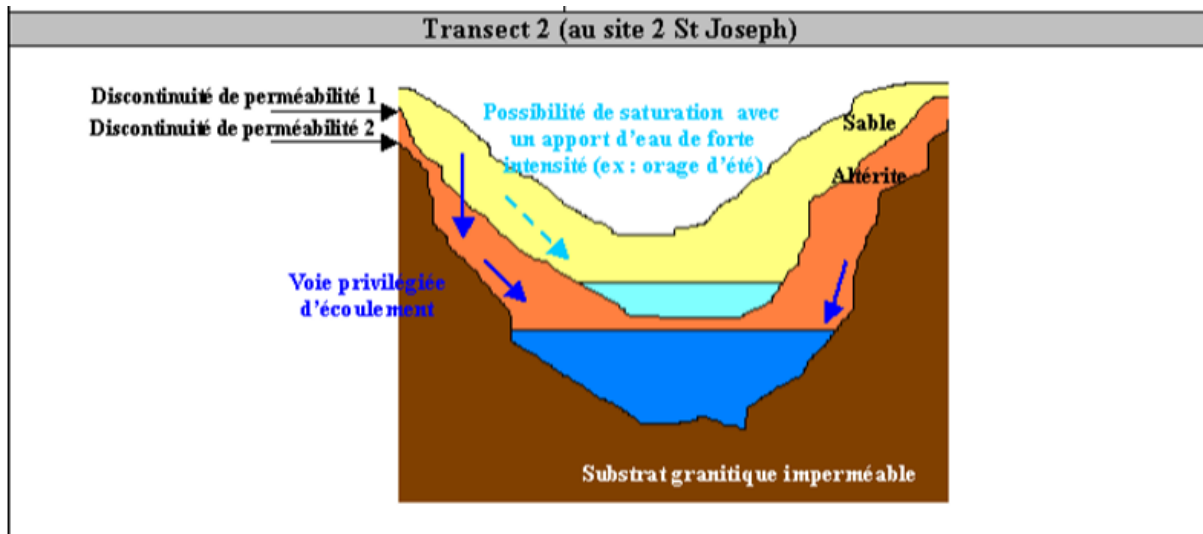


Figure 50: Fonctionnement hydrogéologique au transect de Saint-Joseph (Orquevaux, 2010)

En conclusion, à la hauteur de Saint-Joseph la chimie du cours d'eau pourrait dépendre principalement des écoulements de subsurface de la parcelle et de la source qui semble avoir un effet mitigateur des pollutions de plus en plus négligeable en allant de l'amont vers l'aval. Pour confirmer ces suppositions, un modèle EMMA construit sur les observations de qualité d'eau à Saint-Joseph est envisageable, avec les données déjà à disposition.

Le fait que la source, vierge de toute pollution ait pu être confondue avec les écoulements de subsurface du fait de sa signature chimique proche dans les décompositions de l'hydrogramme effectuées dans l'étude peut avoir mené à une sous-estimation de la capacité d'exportation des phytosanitaires par la subsurface.

Dès lors, il serait intéressant de séparer la subsurface des parcelles et la subsurface venant de la source et de la zone forestière en s'aidant du cuivre et du rubidium.

On peut envisager de séparer l'hydrogramme entre :

1. Ecoulements rapides de zone amont peu anthropisée : subsurface³¹ et ruissellement (en théorie, concentrations de rubidium haute, concentrations de cuivre faible).
2. Ecoulements rapides de zone aval : subsurface et ruissellement (en théorie, concentration de rubidium faible, concentration de cuivre haute) comme ceux de la parcelle de Ruyères qui présentent des concentrations importantes de pesticides.
3. Ecoulement de nappe généralisé à tout le bassin

³¹ En incluant la source si sa signature chimique est confirmée d'être proche de la subsurface de Saint-Joseph

Ce qui fait un total de 5 composantes ce qui peut sembler un peu audacieux, il est peut-être plus judicieux de se limiter à 4 composantes avec un unique ruissellement propre à l'ensemble des parcelles.

RESUME/ABSTRACT

Mots clefs : Hydrogéologie, Hydrochimie, Statistiques, Pollutions diffuses Déconvolution de l'hydrogramme

Keywords : Hydrogeology, Hydrochemistry, Statistics, Non Point-Source Pollutions, Deconvolution of Hydrograph

Irstea effectue des expérimentations sur un bassin versant viticole (Nord Beaujolais) depuis plusieurs années pour évaluer et limiter la contamination des eaux qui résulte de l'usage des pesticides. Ce travail vise à déterminer la participation des différentes composantes de l'écoulement au débit lors des crues et à évaluer la dynamique d'exportation des pesticides pour chacune de ces composantes.

Dans ce contexte, trois méthodes de déconvolution de l'hydrogramme de complexité croissante ont été appliquées à plusieurs évènements de crue ; une méthode graphique et deux méthodes physico-chimiques utilisant le strontium, le lithium, l'aluminium et les matières en suspension comme traceurs. Puis, l'évolution de la concentration en pesticides à l'exutoire a été comparée avec l'évolution de la contribution au débit des différents compartiments.

Les résultats obtenus montrent une importante réactivité de la nappe d'accompagnement et confirment l'existence d'une grande proportion d'écoulements rapides de surface, mais aussi de subsurface, lors des crues. Les participations de ces écoulements présentent des corrélations élevées avec les concentrations de pesticides et leurs métabolites et laissent supposer qu'ils sont les principaux vecteurs de contamination, tandis que les corrélations négatives avec la contribution de la nappe confortent l'hypothèse d'une contamination modérée de ce compartiment.

Irstea performs experimentations on a wine growing watershed (North Beaujolais) for many years with the aim of evaluating and limiting water contamination by pesticides. This work aims to identify the participation of the different flow patterns to the total flow during floods along with their dynamic of export concerning pesticides.

In this context, three methods of hydrograph deconvolution with increasing complexity were applied to several flood events; a graphical method, and two physicochemical methods using strontium, lithium, aluminium and total suspended solids as tracers. After that, the evolution of pesticide concentration at the outlet was compared with the contribution of the different flow patterns.

The results achieved show an important reactivity of associated groundwater and confirm the existence of a great proportion of fast surface and subsurface runoffs during floods. Participations of these flows present high correlations with concentrations of pesticides and their metabolites suggest that they are the main vehicles of contamination while negative correlations with groundwater contribution support the assumption of a moderate contamination of this water body.